

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Marie LACHAL

Thèse dirigée par **Saïd OBBADE** et
codirigée par **Fannie ALLOIN** et **Cécile ROSSIGNOL**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI)**
dans l'**École Doctorale IMEP²**

Etude des mécanismes d'insertion/désinsertion des cations alcalins (Li^+/Na^+) au sein de la structure olivine FePO_4 pour accumulateurs Li-ion et Na-ion

Thèse soutenue publiquement le **04 juin 2015**,
devant le jury composé de :

M. Renaud BOUCHET

Professeur, LEPMI, Grenoble, Président

M^{me} Laurence CROGUENNEC

Directrice de recherche, ICMCB, Bordeaux, Rapporteur

M. Florent BOUCHER

Directeur de recherche, IMN, Nantes, Rapporteur

M. Charles DELACOURT

Chargé de recherche, LRCS, Amiens, Examineur

M^{me} Suzy SURBLE

Chercheur, CEA, Saclay, Examineur

M. Adrien BOULINEAU

Chercheur, CEA, Grenoble, Invité

M. Saïd OBBADE

Professeur, LEPMI, Grenoble, Directeur de thèse

M^{me} Fannie ALLOIN

Directrice de recherche, LEPMI, Grenoble, Co-directrice

M^{me} Cécile ROSSIGNOL

Maître de Conférences, LEPMI, Grenoble, Co-encadrante



A tous ceux qui me sont chers et qui m'ont entourée
durant cette période de thèse,

"Dans le milieu de la difficulté se trouve l'opportunité"

Albert Einstein

"L'important, ce n'est pas la destination, mais le voyage en lui-même"

Robert Louis Stevenson

Remerciements

A l'issue de ces années passées au sein du Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces de l'Université de Grenoble Alpes, je souhaite remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué au bon déroulement de mon doctorat.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance à l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mon travail de thèse. Je souhaite tout d'abord remercier Florent Boucher et Laurence Croguennec en leur qualité de rapporteurs. Merci à eux d'avoir accepté de prendre sur leur temps pour corriger ces "quelques" 250 pages et d'y avoir apporté un regard critique et des commentaires très pertinents.

J'aimerais remercier vivement les examinateurs de ce jury et également collaborateurs externes de ce travail : Suzy Surblé pour avoir passé un nombre d'heures incroyable à dépouiller les résultats des analyses par microsonde nucléaire et Charles Delacourt grâce à qui j'ai pu réaliser les expériences de diffraction Operando et également pour ses nombreuses discussions très sympathiques et enrichissantes. Je n'oublie pas Adrien Boulineau, membre invité de mon jury, qui a fortement contribué à la valorisation de ce travail grâce à son expertise de microscopiste et à son implication sans limite.

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans la contribution de mes directeurs de thèse. Je souhaite ainsi remercier mon directeur principal Saïd Obbade pour m'avoir proposé ce sujet et également m'avoir accordé sa confiance dans l'orientation de mes recherches. Je remercie également Fannie Alloin et Cécile Rossignole pour avoir encadré ce travail, ainsi que pour leurs conseils avisés et leur aide précieuse dans le domaine de l'électrochimie et de la synthèse inorganique.

"At last but not least", j'exprime ma profonde gratitude envers Renaud Bouchet, qui a accepté de présider ce jury, mais qui m'a surtout épaulée, dès son arrivée au laboratoire, sur la compréhension de ce sujet complexe et m'a apporté un soutien sans faille. Merci à lui pour m'avoir transmis le goût de la recherche malgré les difficultés traversées.

Je tiens à associer à mes travaux de thèse les membres du Consortium des Moyens Technologiques Communs pour m'avoir permis de réaliser un grand nombre de

caractérisations sur mes échantillons. Je souhaite remercier en particulier Stéphane Coindeau et Thierry Encinas, les experts DRX, pour avoir réalisé un nombre impressionnant de diffractogrammes et également pour leur grande disponibilité et les nombreuses discussions que nous avons partagées. Merci également à Rachel Martin et Frédéric Charlot, avec qui j'ai pu partager de nombreuses heures devant le microscope électronique à balayage.

Je remercie bien sûr tous les membres du laboratoire LEPMI qui m'ont accueillie pendant trois longues années et même un peu plus ! Merci en particulier aux membres de l'équipe IES et de l'équipe ELSA entre lesquelles j'ai pu partager mon temps de recherche. Merci à Elisabeth Djurado et Samuel Georges de m'avoir accueillie au sein de l'équipe IES et merci à Jean Claude Leprêtre et Cristina Iojuu de m'avoir accueillie au sein de l'équipe ELSA. Je souhaite à ces deux équipes, qui n'en formeront bientôt qu'une, de continuer dans la bonne entente et la même dynamique pour mener à bien leurs projets. Merci également à Alain Denoyelle et Marian Chatenet pour m'avoir donné l'opportunité de faire de l'enseignement à leurs côtés, ainsi qu'à César Steil pour m'avoir permis l'accès à la plateforme M2E et réaliser la mise en forme et la caractérisation de matériaux. Je n'oublie pas non plus l'ensemble du personnel technique et administratif sans qui mes travaux de recherche n'auraient pu être menés à bien.

Merci à toute l'équipe dynamique et agréable des non-permanents du LEPMI et du SIMAP qui ont contribué à la bonne ambiance de nos labos. Merci à Valentin, Adrien, Clément, Gwenn, Anicet et tous les "p'tis nouveaux" (Céline, Rapha, Alice, Rémi, Vincent, Tristan, Patricia, Clément, et tous les autres que j'oublierai de citer...qu'ils me pardonnent) pour leur implication dans la vie du LEPMI et Nicolas, Jérém, Julien, Adrien, Maxime, Sébastien et tous les non permanents du SIMAP pour l'organisation annuelle de notre super weekend ski et autres soirées !!!!

Un grand merci bien évident à ceux avec qui j'ai partagé un peu plus de temps, de rigolades, de discussions, de pique niques, de soirées, de randos, de pauses café Merci à Manue, Shayenne, Seng Kian, Sandrine, Michel (notre BBQ man !!) de l'usine pour des moments inoubliables !! Sans oublier nos anciens Daniel et Raphael que j'ai pu rencontrer au tout début de ma thèse. Merci à Dr. Gui et aussi Dr. Nico pour m'avoir chaleureusement accueillie au sein de l'équipe IES il y a 4 ans. Et bien sûr merci à Jaro, notre polonais national, tu nous manques ! Merci à Olesia, ma "p'tite sœur de thèse" pour de nombreux échanges et beaucoup de soutien partagé ! Merci à

Luis avec qui j'ai pu faire une super équipe de représentants des non permanents, je te souhaite de t'éclater à London City ! Merci à Louise pour pleins de super moments et discussions, notamment sur Skype depuis SF ! T'entendre est toujours un plaisir et bientôt tu seras de retour parmi nous ! Merci à Florence et Lucien pour avoir partagé plein de bons moments, entre rando, slackline et wutao et toujours plein de chouettes discussions sur le Bio ! Merci à mes deux co-bureau : Ozden et Philippe (vieille truffe !) avec qui j'ai partagé de super moments et plein de bonnes choses ! Vous m'avez vaillamment supportée ! Merci à Marc, Pyo et Leslie, je vous appellerai maintenant le trio de choc car vous en êtes vraiment un !!! Mais vos conneries m'ont fait beaucoup rire et beaucoup de bien dans les moments critiques ! Merci à tous pour tous ces moments de partage qui resteront de super souvenirs pour moi.

Enfin, je remercie ma famille qui m'a toujours soutenue et également mes amis chers à mon cœur qui m'ont permis un peu d'évasion : Max, baroudeur à l'autre bout de monde, Oliv, de temps en temps en soirées folles sur Lyon, Lionel, qui attend sa petite dédicace et qui le mérite bien pour son soutien de près ou de loin (un juste retour des choses !), Mathilde, Renaud, Mathieu, nos jeunes parents, et mes super amies de longue date Cléopâtre et Marine avec qui j'ai partagé tellement de choses Merci.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
I.1 ETAT DE L'ART DU MATERIAU D'ELECTRODE POSITIVE LiFePO_4	13
I.1.1 Propriétés structurales et électrochimiques de LiFePO_4	13
I.1.2 Etude de la cinétique de délithiation de la phase LiFePO_4	18
I.1.3 Historique des mécanismes de délithiation	23
I.1.4 Etats dynamiques et relaxés lors de la transformation de phases $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$	33
I.2 ETAT DE L'ART DU MATERIAU D'ELECTRODE POSITIVE NaFePO_4	44
I.2.1 Les propriétés structurales et électrochimiques du matériau NaFePO_4	44
I.2.2 Etudes des mécanismes de transport des ions Na^+ au sein de la phase FePO_4	55
I.3 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE	67
I.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	68
CHAPITRE II. SYNTHESE DE LiFePO_4	75
II.1 INTRODUCTION	77
II.2 PROTOCOLES DE SYNTHESE	82
II.2.1 Synthèse hydrothermale	82
II.2.2 Synthèse par précipitation	83
II.2.3 Nomenclature des échantillons de LiFePO_4	85
II.3 CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES ET STRUCTURALES DES POUDRES	86
II.3.1 Morphologie des poudres de LiFePO_4	86
II.3.2 Analyses structurales	96
II.4 RESUME ET CONCLUSIONS	106
II.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	107

CHAPITRE III. DELITHIATION CHIMIQUE DE LA PHASE OLIVINE LIFEP₄ 111

III.1 INTRODUCTION	113
III.2 CONDITIONS DE DELITHIATION ET METHODES DE CARACTERISATION	116
III.2.1 Protocole expérimental de délithiation	116
III.2.2 Caractérisations morphologiques des échantillons après délithiation chimique	119
III.2.3 Détermination des proportions de phases par caractérisations structurales et par analyses nucléaires	125
III.3 OPTIMISATION DE LA CINETIQUE DE DELITHIATION CHIMIQUE : IMPACT DE L'AGENT OXYDANT ET DU SOLVANT	132
III.3.1 Etude de la cinétique de délithiation de l'échantillon LFP-P	132
III.3.2 Etude de la cinétique de délithiation de l'échantillon LFP-H2	136
III.4 RESUME ET CONCLUSIONS	139
III.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	140

CHAPITRE IV. CINETIQUE ET MECANISME DE DELITHIATION CHIMIQUE DE LIFEP₄ 143

IV.1 INTRODUCTION	145
IV.2 CARACTERISATIONS STRUCTURALES DES PHASES PAUVRES ET RICHES EN LITHIUM	146
IV.2.1 Evolution des paramètres de maille de l'échantillon LFP-P après délithiation	146
IV.2.2 Evolution des paramètres de maille de l'échantillon LFP-H2 après délithiation	153
IV.3 ETUDE DES MECANISMES DE DELITHIATION CHIMIQUE	159
IV.3.1 Etude des mécanismes mis en jeu sur l'échantillon LFP-P	159
IV.3.2 Etude des mécanismes mis en jeu sur l'échantillon LFP-H2	169
IV.4 DISCUSSION ET CONCLUSIONS	173
IV.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	176

<u>CHAPITRE V. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES PHASES LiFePO_4 ET NaFePO_4</u>	179
V.1 INTRODUCTION	181
V.2 ETUDE DE L'INSERTION ELECTROCHIMIQUE DES IONS Li^+	182
V.2.1 Démarche d'analyse des données électrochimiques	182
V.2.2 Caractéristiques électrochimiques des matériaux LiFePO_4	185
V.2.3 Comparaison des matériaux LiFePO_4 après délithiation partielle ou totale	192
V.3 ETUDE DE L'INSERTION ELECTROCHIMIQUE DES IONS Na^+	196
V.3.1 Comparaison des caractéristiques électrochimiques des échantillons LFP-P-D et LFP-H2-D en demi cellule sodium	196
V.3.2 Etude de l'insertion électrochimique des ions Na^+ au sein d'un matériau industriel LiFePO_4 non délithié	204
V.4 RESUME ET CONCLUSIONS	208
V.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	209
<u>CHAPITRE VI. ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASES VIA UN MECANISME DE SOLUTIONS SOLIDES DE TYPE Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$), Na_yFePO_4 ($0 \leq y \leq 1$) ET $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ ($0 \leq x+y \leq 1$)</u>	21211
VI.1 INTRODUCTION	22133
VI.2 MECANISME DE DELITHIATION CHIMIQUE DE L'ECHANTILLON LFP-SR	214
VI.2.1 Caractérisations morphologiques et structurales de l'échantillon LFP-SR avant délithiation chimique	214
VI.2.2 Caractéristiques morphologiques et structurales de l'échantillon LFP-SR après délithiation chimique	216
VI.2.3 Etude de la cinétique et des mécanismes de délithiation chimique de l'échantillon LFP-SR.	220
VI.3 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DE L'ECHANTILLON LFP-SR	223
VI.3.1 Caractérisations de l'échantillon LFP-SR en demi-cellule lithium	223
VI.3.2 Caractérisations de l'échantillon LFP-SR en demi-cellule sodium	226
VI.4 CARACTERISATIONS DE L'INSERTION ELECTROCHIMIQUE DES IONS Na^+ SUIVI PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X IN SITU	230
VI.4.1 Etude des courbes galvanostatiques et de la dérivée de la capacité	230
VI.4.2 Etude des mécanismes de transitions de phase par DRX in situ	233
VI.5 CONCLUSIONS	244
VI.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	245
<u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u>	249

ANNEXES	253
1. AFFINEMENTS DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION PAR LA METHODE DE LE BAIL ET LA METHODE RIETVELD	255
2. POSITIONS ATOMIQUES ET PARAMETRES DE PROFIL DES ECHANTILLONS DE LiFePO_4	259
3. TECHNIQUES DE MICROSCOPIES ELECTRONIQUES HAUTE RESOLUTION	267
4. QUANTIFICATION DU TAUX DE LITHIUM PAR LA MICROSONDE NUCLEAIRE	270
5. MISE EN FORME D'ELECTRODES COMPOSITES ET MONTAGE DE CELLULES ELECTROCHIMIQUES	274
6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	278

Introduction

Le développement des pays émergents, la croissance de la population et l'augmentation du commerce international entraînent une hausse importante de la consommation d'énergie mondiale qui atteindra 20 à 30 milliards de tonnes d'équivalent pétrole en 2050. Aujourd'hui, les combustibles fossiles représentent 80 % de notre production d'énergie primaire, parce qu'ils peuvent être facilement transportés et stockés. Cependant, ces sources d'énergie sont épuisables et non uniformément réparties dans le monde, ce qui peut entraîner de graves crises politiques au cours des prochaines décennies. De plus, leur combustion génère pollution de l'air et gaz à effet de serre qui nuisent au climat : réchauffement climatique, pluies acides, brouillard photochimique, sont quelques-unes des conséquences liées à l'utilisation massive de combustibles fossiles [1]. Ces problèmes exigent le développement d'autres sources d'énergie. Les énergies renouvelables représentent une très bonne alternative parce qu'elles viennent de processus naturels qui se reconstituent en permanence. Néanmoins, la plupart de ces énergies telles que l'énergie éolienne ou l'énergie solaire sont intermittentes et fluctuent indépendamment de la consommation. En conséquence, l'utilisation d'énergies renouvelables nécessite le développement de dispositifs de stockage à forte capacité énergétique (de 10kWh à 10MWh). De plus, la pollution importante de l'air générée par les véhicules thermiques et la raréfaction des énergies fossiles conduisent les constructeurs automobiles à développer des véhicules électriques ou hybrides nécessitant également des systèmes de stockage d'énergie importants (de 1 à 40 kWh). L'offre de véhicules électriques performants avec de l'électricité verte produite par des énergies renouvelables est l'une des étapes clés du développement durable [2].

Parmi les systèmes de stockage commercialisés, les accumulateurs basés sur la technologie lithium se révèlent particulièrement compétitifs, de par leur haute densité d'énergie massique et volumique (Figure 1) [3,4].

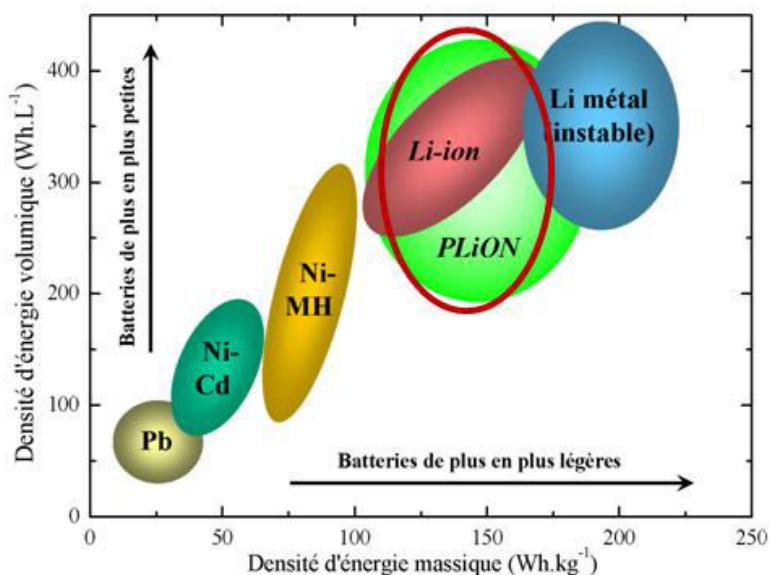


Figure 1 : Comparaison des densités d'énergie massique et volumique des différents types d'accumulateurs électrochimiques [3]

Les performances des accumulateurs lithium-ion classiques ont fait de grands progrès durant les deux dernières décennies et atteignent aujourd'hui plus de 220 Wh/kg. Ils ont conquis le marché de l'électronique nomade après leur commercialisation par Sony en 1991 [5,6]. Le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion consiste généralement en l'insertion réversible des ions Li^+ au sein de matériaux à structure d'accueil constituant les électrodes positive et négative (Figure 2).

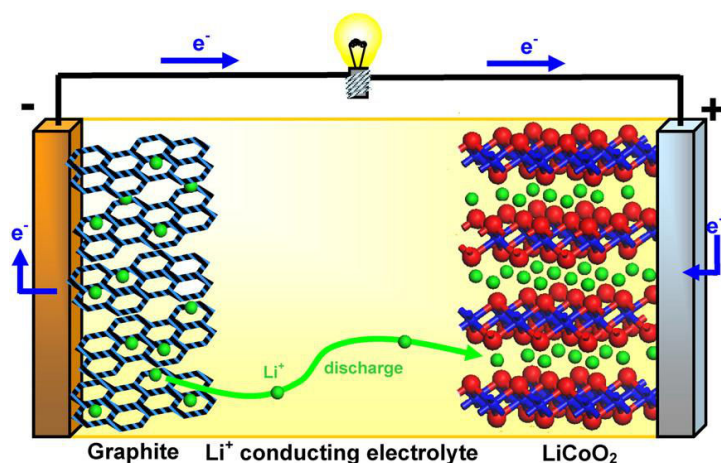


Figure 2 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion où l'électrode positive est constituée du matériau d'insertion LiCoO_2 et l'électrode négative est constituée de carbone graphite [7].

Cependant, ce type d'accumulateur reste très coûteux (>1000 €/kWh en 2014) et la présence de l'électrolyte liquide à l'intérieur des batteries lithium-ion rend ce système peu sûr pour du stockage de forte quantité d'énergie en raison de la probabilité de fuites et de leur inflammabilité. Les questions de coût, les enjeux de sécurité et l'augmentation de la densité d'énergie nécessitent le développement de "nouvelles" chimies pour les matériaux actifs d'électrode et également pour l'électrolyte.

Les matériaux d'électrodes notamment positives constituent un axe de recherche particulièrement développé car ils conditionnent les performances électrochimiques de par leur capacité spécifique et leur potentiel d'oxydo-réduction [8,9]. Pour être compétitifs, ils doivent à la fois présenter une grande capacité spécifique (exprimée en mA.h/g) et un potentiel d'oxydo-réduction suffisamment élevé mais compatible avec le domaine de stabilité de l'électrolyte, pour produire une forte énergie spécifique permettant une grande autonomie des systèmes. Les matériaux d'intercalations [10,11], dont les propriétés de réversibilité d'insertion/désinsertion des ions Li^+ sont fondamentales, s'avèrent particulièrement exploités en tant que matériaux d'électrode positive.

Parmi ceux-ci, les composés lamellaires de métaux de transition, et notamment les oxydes de type LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), furent largement étudiés et exploités dès le début des années 80 [12-14]. LiCoO_2 , commercialisé par Sony, reste le matériau dominant, malgré la durée de vie limitée de ce type d'accumulateurs, ainsi que la toxicité et le coût élevé du cobalt. LiMn_2O_4 , de structure spinelle, fut également proposé comme matériau d'électrode positive [15-17]. Malgré certains atouts en termes de coût et de toxicité, ce matériau a l'inconvénient de présenter une dissolution du manganèse au cours du cyclage et donc une cyclabilité limitée en température et en temps.

Les matériaux à charpente polyanionique, de structures tridimensionnelles de type LiMXO_4 (M = métal de transition tel que Fe, Mn, Co, Ni, Ti, V, etc. ; X = S, P, Si, As, Mo, etc.), présentent également des propriétés intéressantes [18-21]. Ces matériaux furent tout d'abord étudiés en tant que matériaux d'électrolyte solide conducteur d'ions Na^+ , avec l'exploitation de la structure NASICON (NAtrium Super Ionic CONductor). Grâce à la stabilité de leur structure tridimensionnelle liée à la présence des tétraèdres polyanioniques, ces matériaux démontrèrent par ailleurs de bonnes performances électrochimiques en termes d'insertion cationique et de potentiel d'oxydo-réduction. Parmi ce type de composés, LiFePO_4 de structure olivine suscita un tel engouement, que plus de 2000 publications ont été répertoriées depuis sa découverte en 1997 par le groupe de Goodenough [22]. La recherche de nouveaux matériaux d'électrode positive n'a donc cessé de se développer pour accroître les performances des batteries de demain et répondre en particulier aux enjeux de coût et de sécurité.

Toutefois, du fait des ressources de lithium limitées et généralement localisées dans des régions du globe sièges de conflits politiques [23-25] le contexte actuel est moins favorable au développement des batteries Li-ion. Il devient nécessaire de proposer des alternatives au lithium et d'orienter la prospection vers des éléments plus disponibles. Le sodium, en particulier, est prometteur de par son abondance qui permettrait un ressourcement aisé et un coût réduit des accumulateurs. Un regain d'intérêt pour les batteries Na-ion s'est donc manifesté au cours des dernières années [26-28]. En outre, les matériaux d'électrodes positives pour les technologies Na-ion présentent généralement des structures cristallographiques équivalentes aux matériaux pour les batteries Li-ion ce qui facilite par analogie leur mise au point. On y retrouve les composés lamellaires et les composés polyanioniques dont les phosphates, les fluorophosphates et les phosphates de vanadium [29,30]. Selon leur structure et leur composition, ces différents matériaux d'électrode positive sodium sont classés en fonction de leur potentiel d'oxydo-réduction et de leur capacité massique (Figure 3).

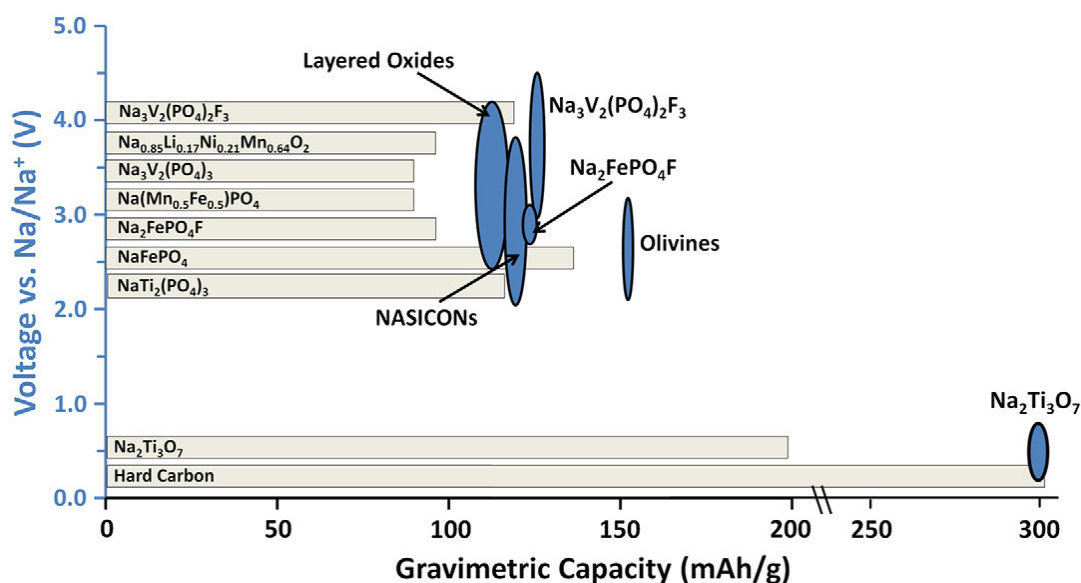


Figure 3 : Diagramme représentant le potentiel de fonctionnement et la capacité massique théorique de différents matériaux d'insertion pour les électrodes positives ($E > 2\text{V vs. Na/Na}^+$) et pour les électrodes négatives ($E < 1\text{V vs. Na/Na}^+$) [26].

Le groupe de Delmas a été le premier à étudier l'insertion/désinsertion des ions Na⁺ au sein d'oxydes lamellaires de type NaMO₂ (M = Ni, Co, Mn) [31] et de phosphates de type NaM₂(PO₄)₃ [32-34]. Cependant, depuis les années 80, le développement des batteries Na-ion s'est déroulé dans l'ombre du succès des batteries Li-ion. En effet, en comparaison des matériaux lithiés, les matériaux sodés d'électrode positive présentent des potentiels de fonctionnement et une capacité massique généralement plus faibles, conduisant à des densités d'énergies moins compétitives (Tableau 1). Le rayon ionique de Na⁺ plus important que celui de Li⁺ peut également conduire à des cinétiques d'intercalation plus lentes [35].

Tableau 1 : Caractéristiques principales des éléments Na et Li [27]

Caractéristiques	Na	Li
Prix pour les carbonates [36]	0,07 – 0,37 ^a €/kg	0,37 – 4,11 ^b €/kg
Masse molaire	22,99 g/mol	6,94 g/mol
Capacité massique	1,16 A.h/g	3,86 A.h/g
Potentiel standard vs. E.S.H ^c	-2,71 V	-3,04 V
Rayons ionique	1,02 Å	0,76 Å
Point de fusion	97,8°C	180,5°C

^a Pureté : 98,8–99,2% min. ^b Battery grade : 99,9%. ^c E.S.H : Electrode standard à hydrogène

Malgré des performances légèrement dégradées par rapport au Li-ion, la technologie Na-ion promet une baisse considérable des coûts. Ceci offre la possibilité de réaliser des batteries de grande capacité de stockage destinées aux applications de demain que sont à la fois le développement des véhicules électrifiés et des énergies renouvelables. L'intérêt de prospector de nouveaux matériaux d'insertion pour les batteries Na-ion est donc en plein essor, notamment depuis la découverte du composé de structure olivine NaFePO_4 [37], équivalent chimique du matériau très attractif LiFePO_4 .

C'est dans ce contexte qu'ont été menés ces travaux de thèse, consistant en particulier à analyser de manière comparative les mécanismes d'insertion et de désinsertion des ions Li^+ et Na^+ au sein de la structure olivine FePO_4 . Comprendre ces mécanismes et les relier aux caractéristiques morphologiques des échantillons, ainsi qu'à leurs propriétés structurales, thermodynamiques et électrochimiques constitue un point d'entrée essentiel à l'optimisation de leurs performances en tant que matériaux d'électrode positive. Le but de ce travail consiste donc à interpréter les mécanismes de transition de phase observés en fonction des conditions d'insertion/désinsertion cationique par voie chimique et électrochimique et en fonction de la morphologie des particules.

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres :

Le **Chapitre I**, consacré à l'étude de l'état de l'art, est divisé en deux sous-parties. L'une résume les relations entre la structure et les propriétés électrochimiques du matériau LiFePO_4 . Notamment, la diversité des modèles proposés pour interpréter les mécanismes de délithiation est exposée. La deuxième partie est centrée sur la phase NaFePO_4 , en vue de faire un parallèle avec les propriétés d'insertion de LiFePO_4 .

Le **Chapitre II** présente les différentes méthodes de synthèses des échantillons de LiFePO_4 , ainsi que leurs caractéristiques morphologiques, microstructurales et structurales déterminées par diffraction des rayons X et par microscopies électroniques à balayage et en transmission à haute résolution. L'influence des conditions de synthèse sur la morphologie des échantillons est mise en avant.

Le **Chapitre III** traite des procédés de délithiation chimique de la phase olivine LiFePO_4 , dans le but de réaliser ultérieurement l'insertion électrochimique des ions Na^+ et Li^+ au sein de la charpente anionique stable FePO_4 . L'évolution du taux de délithiation a été analysée en fonction de la morphologie des échantillons et des conditions de délithiation chimique (agent oxydant, solvant, temps de réaction). La proportion de lithium a été quantifiée par analyses structurales (DRX) et par analyses

chimiques (microsonde nucléaire).

Le **Chapitre IV** est dédié à *l'étude des mécanismes de délithiation chimique de LiFePO_4* , par l'utilisation des caractérisations structurales et de la microscopie électronique haute résolution *couplée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons*. La morphologie des échantillons est prise en compte afin de proposer un modèle associé au mécanisme observé.

Le **Chapitre V** présente les caractérisations électrochimiques des échantillons délithiés chimiquement. *Le comportement des différents échantillons selon leur morphologie a été analysé lors de l'insertion électrochimique des ions Li^+ et Na^+* . Le mécanisme de délithiation électrochimique est également comparé au mécanisme de délithiation chimique.

Enfin, le **Chapitre VI** apporte de nouveaux éléments sur les mécanismes de délithiation avec *l'étude d'un matériau n'ayant pas subi les mêmes conditions de synthèse. Une solution solide stabilisée à l'état relaxé a été détectée par DRX* lors de la délithiation chimique. Les caractérisations structurales *in situ* au cours du cyclage ont permis d'observer le même comportement (présence d'une solution solide) lors de l'insertion/désinsertion électrochimique des ions Li^+ et Na^+ .

Références bibliographiques

- [1] Dincer, I. Renewable & Sustainable Energy Reviews **2000**, 4, 157.
- [2] Tollefson, J. Nature **2008**, 456, 436.
- [3] Tarascon, J.-M.; Armand, M. Nature **2001**, 414, 359.
- [4] Armand, M.; Tarascon, J.-M. Nature **2008**, 451(7), 652.
- [5] Yoshino, A.; Sanekika, K.; Nakajima, T. Brevet Japonais, 1989293, **1985**.
- [6] Nagaura, T.; Tozawa, K. Prog. Batteries Solar Cells **1990**, 9, 209.
- [7] Bruce, P. G. Solid State Ionics **2008**, 179, 752.
- [8] Ozuku, T.; Brodd, J. R. J. Power Sources **2007**, 174, 449.
- [9] Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. Chem. Mater. **2010**, 22, 691.
- [10] Steele, B. C. H. In Fast Ion Transport in Solids, Van Gool, W., editor, 103–109. North-Holland Amsterdam, **1973**.
- [11] Armand, M. In Fast Ion Transport in Solids, Van Gool, W., editor, 665–673. North-Holland Amsterdam, **1973**.
- [12] Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Mat. Res. Bull. **1980**, 15, 783.
- [13] Dahn, J. R.; Sacken, U. V.; Juskow, M. W.; Al-Janaby, H. J. Electrochem. Soc. **1991**, 138, 2207.
- [14] Kanno, R. et al. J Solid State Chem. **1994**, 110, 216.
- [15] Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. Mat. Res. Bull. **1983**, 18, 461.
- [16] Tarascon, J.-M.; Guyomard, D. Electrochimica Acta **1993**, 38, 1221.
- [17] Huang, H.; Bruce, P. G. J. Power Sources **1995**, 54, 52.
- [18] Manthiram, A.; Goodenough, J. B. J. Solid State Chem. **1987**, 71, 349.
- [19] Manthiram, A.; Goodenough, J. B. J. Power Sources **1989**, 26, 403.
- [20] Delmas, C.; Cherkaoui, F.; Nadiri, A.; Hagenmuller, P. Mat. Res. Bull. **1987**, 22, 631.
- [21] Delmas, C.; Nadiri, A. Mat. Res. Bull. **1988**, 23, 65.
- [22] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. J. Electrochem. Soc. **1997**, 144, 1188.
- [23] Risacher, F.; Fritz, B. Aquat. Geochem. **2009**, 15, 123.
- [24] Yaksic, A.; Tilton J. E. Resour. Policy **2009**, 34, 185.
- [25] Mohr, S. H.; Mudd, G. M.; Giurco, D. Minerals **2012**, 2, 65.

- [26] Ellis, B. L.; Nazar, L. F. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2012**, 16, 168.
- [27] Palomares, V. et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5(3), 5884.
- [28] Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 11636.
- [29] Barker, J.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, 6, A1.
- [30] Sauvage, F.; Quarez, E.; Tarascon, J. M.; Baudrin, E. *Solid State Sci.* **2006**, 8, 1215.
- [31] Braconnier, J.; Delmas, C.; Hagenmuller, P. *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 993.
- [32] Delmas, C.; Braconnier, J. J.; Maazaz, A.; Hagenmuller, P. *Rev. Chim. Miner.* **1982**, 19, 343.
- [33] Delmas, C.; Cherkaoui, F.; Nadiri, A.; Hagenmuller, P. *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 631.
- [34] Delmas, C.; Nadiri, A.; Soubeyroux, J. *Solid State Ionics* **1988**, 28-30, 419, Proceedings of the 6th International Conference on Solid State Ionics.
- [35] Ong, S. P.; Chevrier, V. L.; Hautier, G.; Jain, A.; Moore, C.; Kim, S.; Ma X.; Ceder, G. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 3680.
- [36] http://www.icspricing.com/il_shared/Samples/SubPage63.asp.
- [37] Moreau, P.; Guyomard, D.; Gaubicher, J.; Boucher, F. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4126.

Chapitre I. Etude bibliographique

CHAPITRE I.	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
I.1	ETAT DE L'ART DU MATERIAU D'ELECTRODE POSITIVE LiFePO_4	13
I.1.1	Propriétés structurales et électrochimiques de LiFePO_4	13
I.1.2	Etude de la cinétique de délithiation de la phase LiFePO_4	18
I.1.3	Historique des mécanismes de délithiation	23
I.1.4	Etats dynamiques et relaxés lors de la transformation de phases $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$	33
I.2	ETAT DE L'ART DU MATERIAU D'ELECTRODE POSITIVE NaFePO_4	44
I.2.1	Les propriétés structurales et électrochimiques du matériau NaFePO_4	44
I.2.2	Etudes des mécanismes de transport des ions Na^+ au sein de la phase FePO_4	55
I.3	SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE	67
I.4	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	68

I.1 Etat de l'art du matériau d'électrode positive LiFePO_4

Depuis sa découverte en 1997 par l'équipe de Goodenough [1], le matériau de type olivine LiFePO_4 en tant que matériau d'électrode positive pour les batteries Li-ion n'a cessé d'être massivement étudié au sein de la communauté scientifique [2-6]. En effet, en plus de posséder une bonne capacité réversible (170 mA.h/g) et un potentiel de 3,45 V vs. Li^+/Li évitant la dégradation des électrolytes liquides classiquement utilisés, les éléments fer et phosphate qui constituent le LiFePO_4 ont l'avantage d'être abondants et faiblement toxiques.

Les phases olivines représentent un atout conséquent par rapport aux oxydes lamellaires à base de cobalt (LiCoO_2) dont le potentiel et la capacité massique sont plus importants [7], mais où la toxicité du cobalt induit de nombreux problèmes de recyclage [8]. De plus, les oxydes lamellaires possèdent une structure instable en température pouvant "s'exfolier" lors de l'insertion cationique. Enfin, le cobalt est un métal de transition rare et cher, ce qui à terme induira des problèmes de ressourcement. La structure olivine du LiFePO_4 présente une très bonne stabilité structurale, mécanique et thermique tout en assurant la mobilité des ions Li^+ .

I.1.1 Propriétés structurales et électrochimiques de LiFePO_4

I.1.1.1 Description de la structure cristallographique

La phase LiFePO_4 , nommée triphylite¹, adopte une structure olivine (Figure 1. 1) dont la maille orthorhombique est décrite dans le groupe d'espace Pnma . Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 10,329(1) \text{ \AA}$, $b = 6,006(1) \text{ \AA}$, $c = 4,691(1) \text{ \AA}$ et $V = 291,02 \text{ \AA}^3$ d'après la fiche ICDD 04-011-8634 [9]. La structure de LiFePO_4 est constituée d'un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène formant une charpente anionique stable. Au sein de cette charpente, la moitié des sites octaédriques est occupée par les atomes de lithium en position 4a sur un centre d'inversion (site de type M(1)) ; et par les atomes de fer en position 4c sur un plan miroir (site de type M(2)). Les rayons ioniques des ions Li^+ et des ions Fe^{2+} sont relativement proches ($r_{\text{Li}^+} = 0,74 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$ _ rayon ionique pour une coordination de 6), cependant le fait que l'ion Fe^{2+} ait une charge double de celle de l'ion Li^+ va privilégier sa position en site 4c. Les atomes de phosphore, quant à eux, occupent 1/8 des sites tétraédriques du fait de leur petite taille. Les octaèdres LiO_6 partagent entre eux une arête formant un

¹Les phases triphylite et hétérosite sont propres aux composés LiFePO_4 et FePO_4 respectivement, dont la structure commune est de type olivine.

réseau de canaux cationiques au sein de la charpente anionique. Les couches superposées d'octaèdres FeO_6 et d'octaèdres LiO_6 , légèrement décalées suivant la direction $[100]$, sont maintenues entre elles par les tétraèdres PO_4 qui assurent la cohésion de la structure par de fortes liaisons covalentes. Chaque octaèdre FeO_6 est relié à quatre octaèdres FeO_6 par partage des sommets uniquement et à un tétraèdre PO_4 par partage d'une arête. Cet arrangement particulier forme ainsi un empilement de couches dites de Kagomé². Cette liaison rigide Fe-O-P induit une distorsion notable des octaèdres FeO_6 lors de l'extraction du lithium des canaux cationiques. De plus, la forte répulsion électrostatique entre Fe^{2+} et P^{5+} va engendrer une augmentation des longueurs de liaison Fe-O. Le caractère ionique de ces liaisons explique la valeur relativement élevée du potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ au sein de la structure olivine, par rapport au potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ au sein d'autres composés polyanioniques.

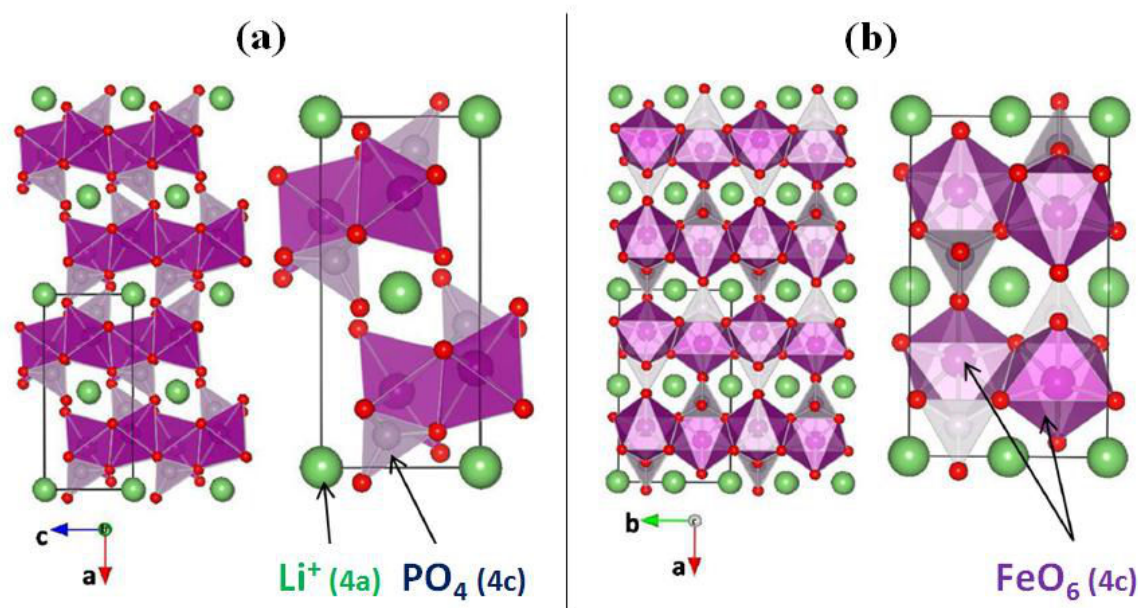
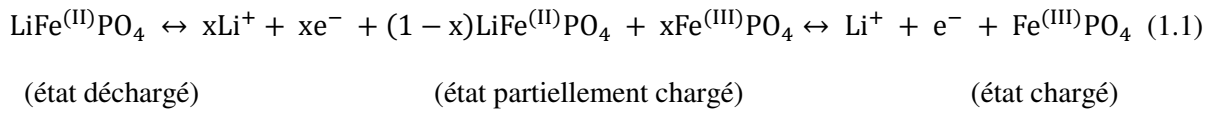


Figure 1.1 : Vue de différentes orientations de la structure olivine de LiFePO_4 , (a) dans le plan (010) et (b) dans le plan (001) (inspirée de la Figure I.1 de la thèse de D. Robert [10]).

L'extraction du lithium via les canaux cationiques conduit à l'obtention de la phase isostructurale FePO_4 , nommée hétérosite¹. La différence entre la phase lithiée et la phase délithiée réside dans la variation anisotrope des paramètres de mailles : la maille se contracte le long des directions $[100]$ et $[010]$ donnant lieu à des paramètres a et b plus faibles ($a = 9,814(1) \text{ \AA}$, $b = 5,789(1) \text{ \AA}$) et s'allonge dans la direction $[001]$ conduisant à l'augmentation du paramètre c ($c = 4,782(1) \text{ \AA}$). Le volume de maille de FePO_4 est de $271,70 \text{ \AA}^3$ d'après la fiche ICDD 04-011-8635 [9] et la contraction de volume de maille entre LiFePO_4 et FePO_4 est de 6,6%. Le passage de la phase lithiée LiFePO_4 à la phase délithiée FePO_4 ne se fait pas par l'intermédiaire d'un gradient de concentration en Li_xFePO_4 comme

²Au sein de la structure olivine, l'arrangement des sites cristallographiques est décrit selon les couches de Kagomé de distribution cationique TeO_2 dont 1/2 des sites octaédriques et 1/8 des sites tétraédriques sont remplis.

c'est le cas pour les oxydes lamellaires de type LiMO_2 [11-13]. Il existe un domaine biphasé et la coexistence des deux phases lors du cyclage électrochimique se traduit par un plateau de potentiel proche d'une valeur théorique de 3,43V vs. Li^+/Li [14]. L'équation (1.1) exprime la réaction électrochimique réversible mise en jeu :



Cependant, la présence de domaines de solution solide au début et à la fin du plateau de potentiel [15,16] n'est pas forcément à exclure. Des travaux récents ont également montré le passage d'une phase à l'autre via une solution solide totale pour des particules nanométriques dans des conditions de cyclage à très hauts régime [17,18]. Cette problématique sera abordée dans le Chapitre I-4.

I.1.1.2 Impact de la structure olivine sur les propriétés de conduction

Comme décrit précédemment, l'arrangement atomique de la structure olivine permet la mobilité des ions Li^+ dans les canaux cationiques présents au sein de la charpente anionique stable. En 2004, Morgan et al. [19] ont montré par calcul *ab initio* que le lithium peut se déplacer selon trois chemins potentiels de diffusion (Figure 1. 2). Seul le chemin de diffusion 1 suivant l'axe [010] permet réellement la conductivité ionique, de part des énergies d'activation plus faibles (aux alentours de 0,25 eV par rapport à 2,5 eV pour les deux autres chemins possibles). Ceci peut être relié à de plus courtes distances Li-Li ($\approx 3 \text{ \AA}$). Ainsi, Morgan et al. [19] supposent que la conduction ionique s'effectue de manière unidimensionnelle selon l'axe [010]. Cette hypothèse sera appuyée un an plus tard par Islam et al. [20], avec une valeur d'énergie de "migration" des ions Li^+ de 0,55 eV déterminée au moyen de simulations basées sur un modèle atomistique.

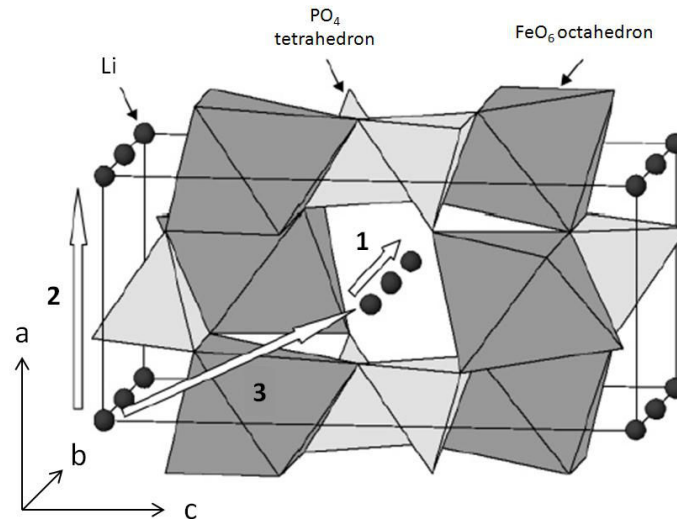


Figure 1. 2 : Représentation des chemins possibles de diffusion de Li^+ dans la structure olivine

LiFePO_4 . Le chemin **1** suit la direction cristallographique $[010]$, le chemin **2** suit la direction cristallographique $[100]$ et le chemin **3** suit la direction cristallographique $[101]$. Seul le chemin 1 a été déterminé comme énergétiquement favorable à la diffusion des ions Li^+ . Les octaèdres FeO_6 sont représentés en gris foncé, les tétraèdres PO_4 en gris clair, les atomes de lithium en noir [20].

La valeur du coefficient de diffusion a également été déterminée par calculs *ab initio* aux alentours de $10^{-8} - 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans la direction cristalline $[010]$ [19]. Ces valeurs traduiraient une très bonne conduction ionique de la phase olivine, adéquate pour un matériau d'électrode positive, sans tenir compte de la conductivité électronique intrinsèque de LiFePO_4 . Enfin, Nishimura et al. [21] valideront expérimentalement ce modèle par la visualisation des positions atomiques du lithium à l'aide de la diffraction neutronique. Les ions Li^+ se déplacent par saut de proche en proche le long de l'axe $[010]$ en accord avec les précédents travaux de Morgan et al. [19] et Islam et al. [20]. Néanmoins, la trajectoire adoptée s'effectue de manière courbe du fait de la vibration harmonique anisotrope des ions Li^+ , réduisant ainsi l'énergie nécessaire au transport ionique par rapport à une trajectoire linéaire [20,21]. La Figure 1. 3 permet de visualiser ces résultats.

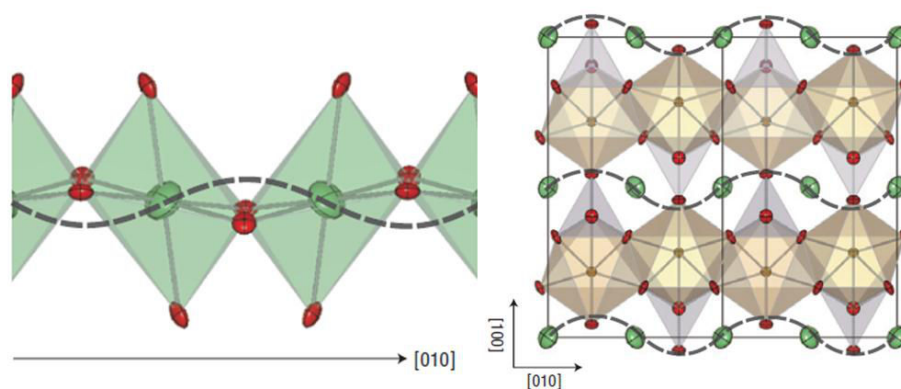


Figure 1. 3 : Chemin de diffusion du lithium selon l'axe [010]. La ligne en pointillé décrit la trajectoire courbe suivie et les ellipsoïdes verts représentent les vibrations harmoniques anisotropes des ions lithium [21].

Cependant, la valeur du coefficient de diffusion relativement élevée, déterminée principalement par modélisations et calculs *ab initio*, ne serait pas forcément représentative de la vitesse de diffusion réelle des ions Li^+ au sein d'une électrode composite. En effet, selon les méthodes de mesures (Voltamétrie cyclique CV, Technique de titration intermittente galvanostatique GITT, Spectroscopie d'impédance électrochimique EIS), le coefficient de diffusion effectif de Li^+ dans LiFePO_4 peut atteindre des valeurs variant de plusieurs ordres de grandeur. Alors que l'équipe de Ceder [Morgan 2004] détermina un coefficient de diffusion aux alentours de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ par calculs *ab initio* selon des méthodes quantiques ("first-principles methods") ; quelques années auparavant, Prosini et al. [22] mesurèrent des coefficients de diffusion par GITT beaucoup plus faibles : $1,8 \cdot 10^{-14}$ et $2,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ au sein des phases riches et pauvres en lithium respectivement.

A partir de ce constat, plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer le comportement électrochimique du matériau LiFePO_4 . Ce matériau est ainsi soit déclaré comme très mauvais conducteur ionique avec des valeurs très basses de coefficient de diffusion déterminées de manière électrochimique, soit bon conducteur ionique avec des valeurs de coefficient de diffusion relativement élevées déterminées par modélisation. Malik et al. [5] soulignent cette incohérence et précisent qu'il est essentiel de différencier le mécanisme de délithiation de LiFePO_4 à l'échelle d'une seule particule et à l'échelle multi-particulaire. Au sein de ces deux systèmes peuvent intervenir différentes contributions, comme les énergies de surface, d'interface et de contraintes cohérentes entre les deux phases coexistant au sein d'une même particule, ainsi que l'effet de distribution (potentiel, résistance de contact). Pour réellement apprécier les propriétés de conduction du LiFePO_4 , il faut tenir compte d'éventuels défauts de structures qui auront une influence à l'échelle de la particule, et des aspects collectifs qui opèrent à l'échelle de l'électrode et font notamment intervenir les propriétés de conduction électronique de LiFePO_4 .

I.1.2 Etude de la cinétique de délithiation de la phase LiFePO₄

I.1.2.1 Limitation de la diffusion des ions Li⁺ à l'échelle de la particule : influence des défauts de structure

De nombreux défauts de structure peuvent apparaître lors de l'étape de synthèse de la phase LiFePO₄. L'équipe d'Islam [20,23] répertoria des défauts de type Frenkel associés aux atomes de lithium, fer et oxygène, des défauts de type Schottky associés aux oxydes de fer et lithium et des défauts d'antisite entre le fer et le lithium. Le Tableau 1. 1 présente ces différents défauts et leur énergie de formation.

Tableau 1. 1 : Equations et énergies de formation des défauts (notation de Kröger-Vink) présents dans LiFePO₄ déterminées par simulations atomistiques [20,23].

Type de défaut	Equation	Energies (eV)
Frenkel Li	$Li_{Li}^{\times} \leftrightarrow V_{Li}' + Li_i^{\bullet}$	2,15
Frenkel Fe	$Fe_{Fe}^{\times} \leftrightarrow V_{Fe}'' + Fe_i^{\bullet\bullet}$	5,58
Frenkel O	$O_O^{\times} \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + O_i''$	5,46
Schottky total	$0 \leftrightarrow V_{Li}' + V_{Fe}'' + V_P^{5'} + 4V_O^{\bullet\bullet}$	25,30 (improbable)
Schottky type Li ₂ O	$0 \leftrightarrow 2V_{Li}' + V_O^{\bullet\bullet}$	6,33
Schottky type FeO	$0 \leftrightarrow V_{Fe}'' + V_O^{\bullet\bullet}$	5,58
Antisite Li/Fe	$Fe_{Fe}^{\times} + Li_{Li}^{\times} \leftrightarrow Li_{Fe}' + Fe_{Li}^{\bullet}$	1,13 (particule isolée) 0,74 (cluster)

Les défauts les plus susceptibles d'apparaître au sein de la phase LiFePO₄ sont les défauts d'antisite Li/Fe car les autres défauts présentent une énergie trop élevée, rendant leur présence peu probable. Ce désordre structural peut provoquer le blocage intégral de canaux conducteurs ioniques 1D, limitant drastiquement la diffusion des ions Li⁺ comme illustré sur la Figure 1. 4.

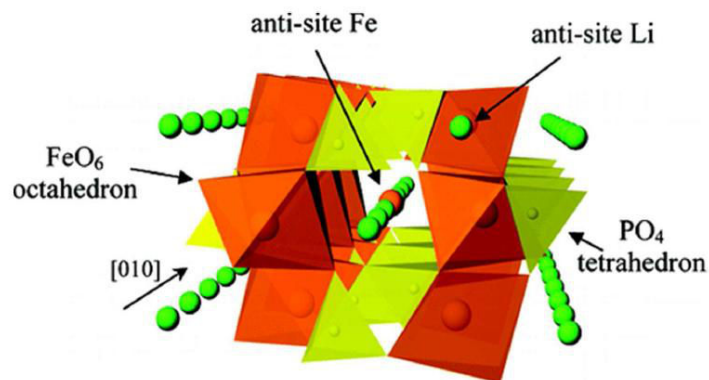


Figure 1. 4 : Schéma d'un défaut antisite Li/Fe bloquant un tunnel cationique de la structure olivine [10,23]

Malik et al. [24] confirmèrent la limitation du transport ionique et démontrèrent également à travers leurs calculs *ab initio*, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), que le transport ionique de Li^+ ne serait pas seulement lié à la structure cristallographique de LiFePO_4 et uniquement limité par les défauts structuraux. Alors que les coefficients de diffusion sont généralement des constantes indépendantes de l'effet de taille, la diffusion cationique anisotrope au sein de LiFePO_4 est plus élevée pour des nanoparticules que pour un matériau massif, selon leurs calculs. Les résultats de Malik et al. [24] expliqueraient les performances électrochimiques intéressantes du matériau LiFePO_4 avec une mobilité de Li^+ plus rapide le long de l'axe [010] dans le cas de nanoparticules. Elle peut cependant être entravée par la présence de défauts d'antisite. Le coefficient de diffusion de Li^+ chute de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ avec 1% de défauts d'antisite selon Malik et al. [24].

I.1.2.2 Limitation de la diffusion des ions Li^+ à l'échelle de l'électrode : influence de la percolation ionique et électronique

Le transport ionique est également différent dans le cas d'une électrode composite où les effets collectifs entre particules et le couplage avec la conductivité électronique entrent en jeu. Pour conférer de bonnes performances électrochimiques lors de son intégration dans une électrode composite, le LiFePO_4 doit à la fois posséder des propriétés adéquates de conduction ionique et électronique. De même que pour la diffusion de l'ion Li^+ , les propriétés de conduction électronique ont été évaluées pour ce matériau.

Chung et al. [25] et Delacourt et al. [26] ont mesuré une conductivité électronique relativement faible à température ambiante, de l'ordre de 10^{-9} S/cm , très inférieure à d'autres matériaux d'électrode positive tels que LiCoO_2 ($\sigma = 10^{-1} \text{ S/cm}$ déterminée sur monocristal [27]) et LiMn_2O_4 ($\sigma = 10^{-4} \text{ S/cm}$ déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique [28]). LiFePO_4 n'est pas classé parmi les

conducteurs électroniques, mais est un semi-conducteur avec une bande interdite de 0,3 eV [4]. Le déplacement des électrons provenant de la valence mixte du métal de transition ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans le cas de LiFePO_4) est assuré par sauts de petits polarons³ activés thermiquement [29-32]. Maxish et al. [29] explicite la théorie de diffusion de petits polarons en indiquant qu'elle se produit lorsque la concentration en porteurs de charge est importante, provoquant la polarisation des atomes et induisant une distorsion locale du réseau cristallin. L'énergie de barrière d'activation a été calculée comme très faible (0,215 eV pour LiFePO_4 [29]) montrant une mobilité intrinsèque élevée pour un polaron libre. Cependant, le déplacement du petit polaron est en réalité couplé à la diffusion de Li^+ , réduisant considérablement la mobilité électronique intrinsèque de LiFePO_4 . Ce constat peut donc expliquer les faibles performances obtenues lors des premières utilisations électrochimiques de ce matériau [1]. Ainsi, comme le précisent Malik et al. [5], il perd de son sens d'évaluer expérimentalement la conductivité électronique intrinsèque car elle est corrélée à la mobilité ionique.

Par ailleurs, au sein de l'électrode composite, il est nécessaire d'optimiser les réseaux percolant ionique et électronique pour créer une multitude de points de contact au niveau des grains de matière active, acheminant les porteurs de charge électronique vers et depuis les collecteurs de courant et les porteurs de charge ionique vers et depuis l'électrolyte. Les électrodes sont composées d'un mélange de matière active et de carbone comme représentée sur la Figure 1. 5. Il est donc difficile de découpler la conductivité intrinsèque du matériau actif de celle de l'électrode, puisque différentes contributions résistives sont à prendre en compte : la résistance de contact entre le collecteur de courant et l'électrode composite, la résistance de contact entre les particules de matière active et le réseau percolant de carbone, et la résistance de contact aux joins de grains de matière active [26].

D'après la littérature, la faible conductivité électronique intrinsèque de LiFePO_4 serait la source des limitations de transport de ce matériau et l'optimisation du réseau percolant électronique de l'électrode serait la clé pour obtenir de bonnes performances électrochimiques. Ainsi plusieurs stratégies d'optimisation des performances électrochimiques sont présentées dans la section suivante.

³ Un polaron est une quasi-particule composée d'un électron localisé couplé avec un champ de polarisation.

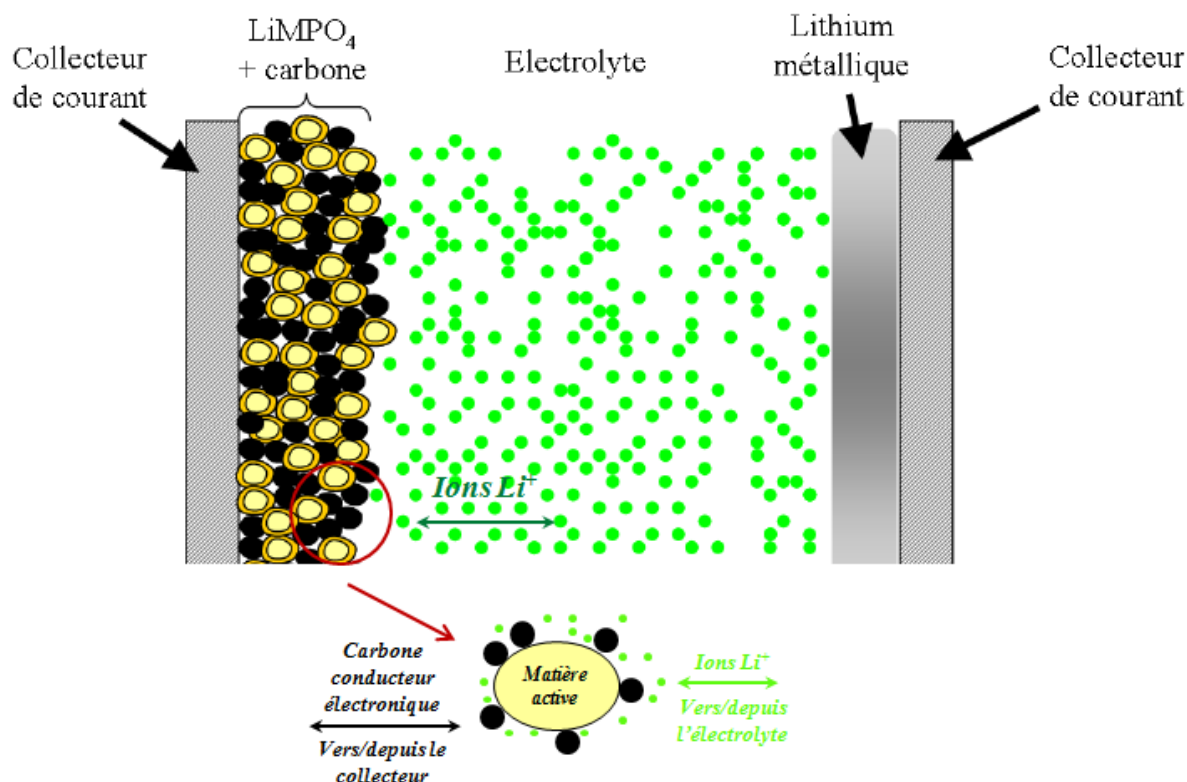


Figure 1. 5 : Représentation schématique du point triple entre la matière active, les conducteurs électroniques et ioniques au sein d'une électrode composite (inspirée de la Figure 3.39 de la thèse de C. Delacourt [33]).

I.1.2.3 Optimisation des performances électrochimiques

Pour pallier la faible conductivité électronique de LiFePO_4 , plusieurs stratégies ont été mises en place dont l'enrobage des grains de matière active par du carbone graphitisé pour faciliter la délocalisation électronique à la surface des particules. Ravet et al. [34] furent parmi les premiers à réaliser un enrobage fin de carbone à 5% en masse, enrobant idéalement chaque particule de matière active. Ceci eu pour effet d'obtenir des capacités massiques très proches de la capacité théorique du matériau (170 mA.h/g). La conductivité électronique fut ainsi directement améliorée puisque Delacourt et al. [33] mesurèrent des conductivités électroniques de 7 ordres de grandeur supérieurs : $\sigma = 10^{-9}$ S/cm pour LiFePO_4 pur et $\sigma = 10^{-2}$ S/cm pour LiFePO_4 enrobé de seulement 2,5% en masse de carbone. Cependant, cette approche ne change en rien les propriétés intrinsèques du matériau puisqu'elle agit principalement sur le réseau inter-granulaire. L'enrobage de carbone ou communément appelé "carbon coating" peut être réalisé selon différentes techniques, durant la synthèse de LiFePO_4 ou après celle-ci, par dégradation de différents précurseurs organiques [35-40]. Tous ces aspects concernant le fonctionnement et la maîtrise de l'enrobage de carbone peuvent être retrouvés dans la revue de Wang

et al. [41].

Un autre paramètre conduisant à l'amélioration de la conductivité électronique est la maîtrise de la microstructure du matériau actif qui passe par la réduction de la taille des particules. Delacourt et al. [42] ont synthétisé des particules sphériques d'environ 150 nm par précipitation directe et ont obtenu de très bonnes performances électrochimiques (autour de 150 mA.h/g à un régime de 5C) sans enrobage de carbone. Le fait d'obtenir des particules de petites tailles avec une distribution étroite permet de réduire le chemin de diffusion à parcourir par les porteurs de charge. Cette tendance a été confirmée par Julien et al. [43] qui précisent que l'un des avantages d'obtenir des particules de petite taille est également de multiplier les contacts électroniques entre les particules et le réseau percolant électronique. A l'inverse de l'étude de Zhang, qui affirme que l'enrobage de carbone prédominait sur l'effet de taille [44], Gaberscek et al. [45,46] montrent que l'amélioration des performances électrochimiques de LiFePO_4 est d'avantage corrélés à la réduction de la taille des particules. La comparaison entre neuf études leur permet de déduire qu'un enrobage de carbone n'est pas nécessaire pour des particules nanométriques. Li et al. [47] ont approuvé les conclusions de Gaberscek et al. [45] en spécifiant que la dégradation d'un composé organique en vue de réaliser un "carbon coating" permet d'empêcher la croissance des particules durant la synthèse.

Enfin, une troisième stratégie vise à introduire des dopants au sein de la structure olivine pour modifier les propriétés de conduction électronique et ionique de LiFePO_4 de manière intrinsèque. L'introduction de dopants est assimilable à des défauts facilitant la migration électronique par saut de polaron lié au transport ionique. Cependant, Islam et al. ont montré par calculs basés sur des modèles atomistiques que la structure de LiFePO_4 ne peut supporter que des dopants bivalents (Mn^{2+} , Mg^{2+}), limitant ainsi les possibilités de dopants [20]. De même, le groupe de Nazar [48] a montré que l'augmentation de la conductivité électronique du matériau $\text{Li}_x\text{Zr}_{0,01}\text{FePO}_4$ serait d'avantage due à la formation d'un enrobage de carbone et d'une phase Fe_2P très conductrice. Cette troisième stratégie suscite donc encore quelques débats.

I.1.3 Historique des mécanismes de délithiation

Comme décrit précédemment, le mécanisme de passage de la phase lithiée LiFePO_4 à la phase délithiée FePO_4 (et vice et versa) se fait par l'intermédiaire d'un système biphasé $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ durant la charge et la décharge électrochimique. Cependant, les mécanismes de transition d'une phase x à l'autre phase $(1-x)$ restent encore largement étudiés et soulèvent un certain nombre de questions. Plusieurs mécanismes, impliquant différentes hypothèses, ont été établis depuis les travaux pionniers de Padhi et al. [1]. Ils ont d'abord été basés sur des spéculations, puis modélisés. Enfin, les moyens technologiques mis en œuvre ces dernières années ont permis de valider ou de réfuter certains de ces modèles, notamment grâce aux techniques de diffraction par microscopie permettant d'observer localement la coexistence des deux phases LiFePO_4 et FePO_4 . Néanmoins, Malik et al. [5] soulignent dans leur revue, qu'il est difficile d'évaluer réellement les mécanismes de délithiation mis en jeu, que ce soit de manière chimique ou électrochimique. Ce phénomène étant dynamique, la plupart des expériences réalisées de manière ex situ donnent une idée de la répartition des phases après relaxation du matériau. En outre, les mécanismes décrits à l'échelle de la particule sont irrémédiablement faussés puisque les résultats obtenus sont issus d'expériences induisant des effets collectifs, notamment lors de la délithiation électrochimique. Grâce au développement des analyses in situ, les modèles théoriques proposés récemment sur la transition de phase via une solution solide à l'état hors équilibre ont été confirmés expérimentalement, notamment au sein de particules nanométriques ou lors du cyclage à régimes élevés [17,18].

Ainsi, cette partie retrace, de manière chronologique, la description des différents modèles qui ont été proposés et les expériences mises en place, au cours des quinze dernières années, permettant d'expliquer les mécanismes de délithiation du matériau LiFePO_4 . Nous veillerons à faire la distinction entre les mécanismes proposés suite à des modélisations mathématiques et les mécanismes déduits d'observations expérimentales. De même, les conditions expérimentales, comme la microstructure du matériau, le type de délithiation (chimique ou électrochimique) et l'agent oxydant utilisé dans le cas de la délithiation chimique, seront détaillés pour distinguer les phénomènes agissant "à l'échelle d'une particule" et "à l'échelle d'un groupe de particules connectées électroniquement et ioniquement entre elles" (électrode).

I.1.3.1 Les modèles de délithiation isotropes

Padhi et al. [1] et Andersson et al. [49] ont été les premiers à proposer un mécanisme de délithiation au sein d'une particule de LiFePO_4 lors de la désinsertion électrochimique réversible des ions Li^+ . L'approche la plus intuitive a été de supposer que l'extraction du lithium s'effectuait radialement de la surface de la particule vers le cœur comme illustré sur la Figure 1. 6.

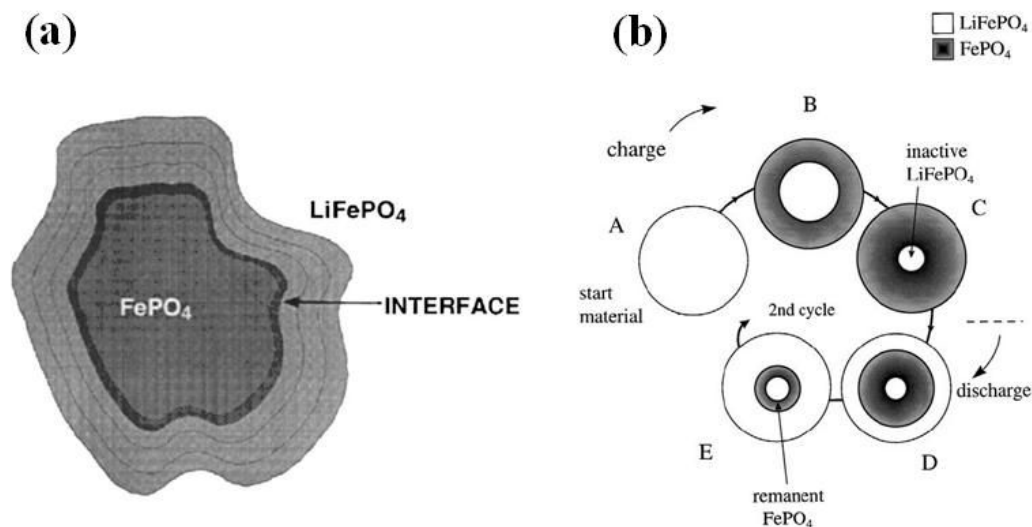


Figure 1. 6 : Représentation du mécanisme de (dé)lithiation illustré par (a) Padhi et al. [1] et par (b) Andersson et al. [49].

Ce processus s'apparente à un modèle de type Cœur-Coquille où le front de phase se déplace suivant le rayon de la particule supposée sphérique (Figure 1. 6-a). La délithiation d'une particule peut également être incomplète et la présence de la phase initiale LiFePO_4 peut subsister lors de la première charge, ce qui expliquerait la perte de capacité au cours du premier cycle. De plus, lors de la décharge, au lieu d'une reconversion totale de FePO_4 en LiFePO_4 , la présence d'un anneau rémanent de FePO_4 autour du centre de la particule de LiFePO_4 est suggérée (Figure 1. 6-b). Andersson et al. [49] ont dénommé ce modèle : "Radial". De par sa configuration, ce modèle simple met en jeu des contraintes interfaciales principalement répercutées sur la phase de cœur.

Les travaux d'Andersson et al. [49] ont également abordé un second modèle hypothétique, peu repris dans la littérature, dénommé "Modèle Mosaïque". Ce modèle a la particularité de reposer sur une amorce de la délithiation non pas à partir de la surface de la particule, mais à partir de différents points de nucléation au cœur de la particule. Les nombreux sites de croissance de la phase FePO_4 peuvent alors, lorsqu'ils se rencontrent, emprisonner une partie de la phase LiFePO_4 qui restera inaccessible comme illustré sur la Figure 1. 7.

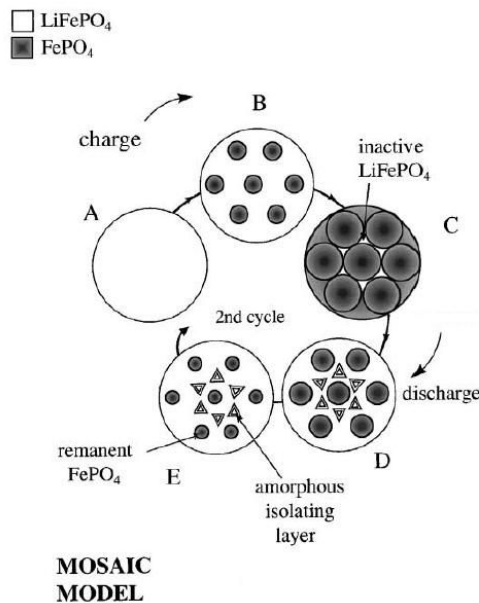


Figure 1. 7 : Représentation du mécanisme de (dé)lithiation illustré par le modèle "Mosaïque" d'Andersson et al [49].

En s'appuyant sur les hypothèses précédentes, Srinivasan et Newman [15,50] ont proposé, en 2004 et 2006, le modèle "Shrinking Core" étendu à l'ensemble de l'électrode composite poreuse pour expliquer les faibles performances de LiFePO_4 . Selon ce modèle, le mécanisme de (dés)insertion de Li^+ s'effectue avec la juxtaposition des deux phases $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ et le comportement du matériau est biphasé à partir de concentrations critiques $\text{Li}_y\text{FePO}_4/\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ où x et y sont très proches de zéro (Figure 1. 8).

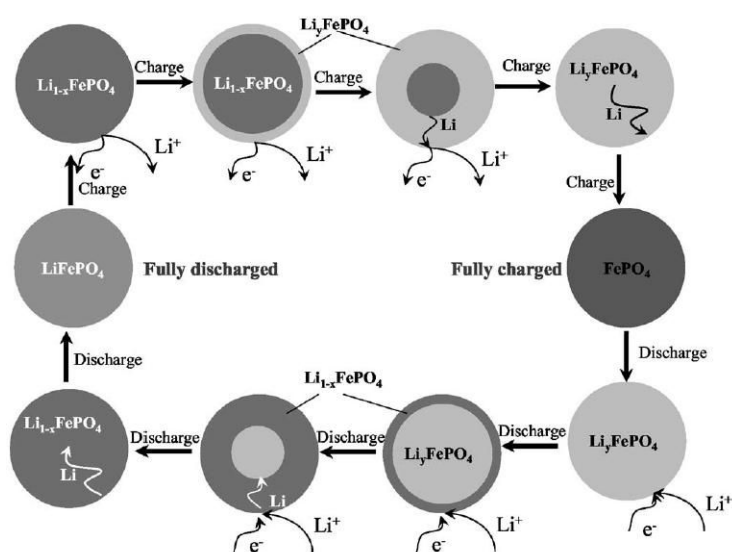


Figure 1. 8 : Représentation du modèle "Shrinking Core" pour expliquer la juxtaposition des deux phases dans une électrode de LiFePO_4 [50].

De plus, une dissymétrie entre le comportement électrochimique à la charge et à la décharge a été observée, montrant de meilleures performances en charge qu'en décharge [50]. Ce phénomène est expliqué par le fait que le transport ionique s'effectue plus facilement lorsque les ions Li^+ s'extraient d'une coquille pauvre en Li, conduisant à réduire le cœur composé de la phase riche en Li. Alors que, lors de la décharge, les ions Li^+ s'insèrent en traversant la coquille riche en Li pour atteindre le cœur pauvre en Li, conduisant à une réduction du cœur de la phase initiale pauvre en Li. La migration ionique à travers une couche pauvre en Li serait énergétiquement plus favorable qu'à travers une couche riche en Li, en accord avec les énergies d'activation de transport de Li^+ calculées par Morgan et al. [19], lors de la charge (0,20 eV) et de la décharge (0,27 eV).

Ces premières approches sont principalement issues de caractérisations structurales par diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer prouvant bien la présence d'un mélange des deux phases LiFePO_4 et FePO_4 au cours de la délithiation. Le mécanisme d'insertion est donc en accord avec l'observation d'un unique plateau en potentiel lors de l'insertion ou de la désinsertion de Li^+ . Néanmoins, le modèle "radial" proposé par Andersson et al. [49] n'est pas en accord avec une diffusion anisotrope du lithium privilégiée selon l'axe [010] [19]. Ainsi, des modèles anisotropes ont été proposés en corrélant les simulations et calculs effectués aux observations expérimentales extraites notamment des analyses structurales par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM).

I.1.3.2 Les modèles de délithiation anisotropes

Suite aux travaux d'Andersson et al. [49] et Srinivasan et al. [50], Prosini et al. [51] proposèrent un modèle corrélant le profil de potentiel observé lors de la décharge et le procédé de délithiation de LiFePO_4 . Ce modèle, relativement proche de celui de Srinivasan et al. [50], met cependant en lumière le fait que des contraintes sont générées lors de la propagation du front de phase. En effet, Srinivasan et al. [50] n'avaient pas pris en compte le changement de volume de maille entre l'état lithié et l'état délithié (différence de -6,6% [9]). Ainsi, pour relaxer les contraintes interfaciales entre les deux phases isostructurales, la phase dont le volume de maille est le plus faible doit croître à partir du centre de la particule. On observerait donc un cœur constitué de la phase FePO_4 et une coquille constituée de LiFePO_4 , à l'inverse du modèle "Shrinking Core". Ensuite, au cours de la décharge, la croissance de la phase lithiée s'effectuerait bien de la surface de la particule vers le cœur. Le plateau de potentiel à l'équilibre (3,42 V vs. Li^+/Li à faible densité de courant en décharge) est présent une fois que la surface de la particule a complètement été convertie en LiFePO_4 et les ions Li^+ commencent à diffuser jusqu'au cœur. La différence entre les potentiels des plateaux en charge et en décharge, ainsi que l'augmentation du potentiel en début et fin de plateaux, s'expliquent respectivement par l'augmentation de la chute ohmique. Celle-ci inclue les résistances de l'électrolyte, de contacts et de transfert de charge, et par l'augmentation progressive de la résistance d'insertion des ions Li^+ (ou résistance de transport de masse liée au taux d'insertion) lorsque le régime augmente.

Ainsi, selon Prosini et al. [51], le mécanisme de (dés)insertion des ions Li^+ se fait par ségrégation de phases, en tenant compte des contraintes dues à la différence du volume de maille entre les deux phases. Il explique les profils de potentiels obtenus par un transport électronique limitant par rapport au transport ionique. Ceci donne lieu à la présence de la phase délithiée au cœur de la particule et à la phase lithiée à la surface.

Cette dernière vision est confortée par les équipes de Richardson [52] et de Tarascon [53], qui ont observé un mécanisme de type Cœur-Coquille avec la présence de la phase LiFePO_4 sur les bords de plaquettes biphasées, cette fois-ci délithiées chimiquement.

L'équipe de Richardson a synthétisé par méthode hydrothermale des plaquettes micrométriques de LiFePO_4 ($4 \times 2 \times 0,2 \mu\text{m}$) puis les a délithiées chimiquement avec du dibrome [52]. L'interface entre les phases LiFePO_4 et FePO_4 a été observée par microscopie électronique en transmission. On considère ici qu'une interface constitue la surface de séparation entre deux phases ; alors qu'une interphase représente une zone de faible épaisseur entre deux phases qui peut être assimilée à une phase intermédiaire. Lors de la délithiation partielle des plaquettes micrométriques, les deux phases obtenues sont parfaitement cristallisées, mais la présence de dislocations et d'un désordre local a été

observée à l'interface, dus à la différence de paramètres de maille entre LiFePO_4 et FePO_4 et aux contraintes générées (Figure 1. 9). Ce désordre local pourrait d'avantage s'apparenter à un gradient de composition qui reflète la présence d'une solution solide dans la zone interfaciale. Ainsi, l'interface peut être considérée comme une interphase. Les plaquettes sont relativement uniformes, leur surface est orientée perpendiculairement à l'axe $[010]$ et la plus grande diagonale est orientée suivant l'axe $[001]$. Les dislocations observées au microscope électronique en transmission (TEM) se propagent également suivant l'axe $[001]$ comme indiqué sur la Figure 1. 9.

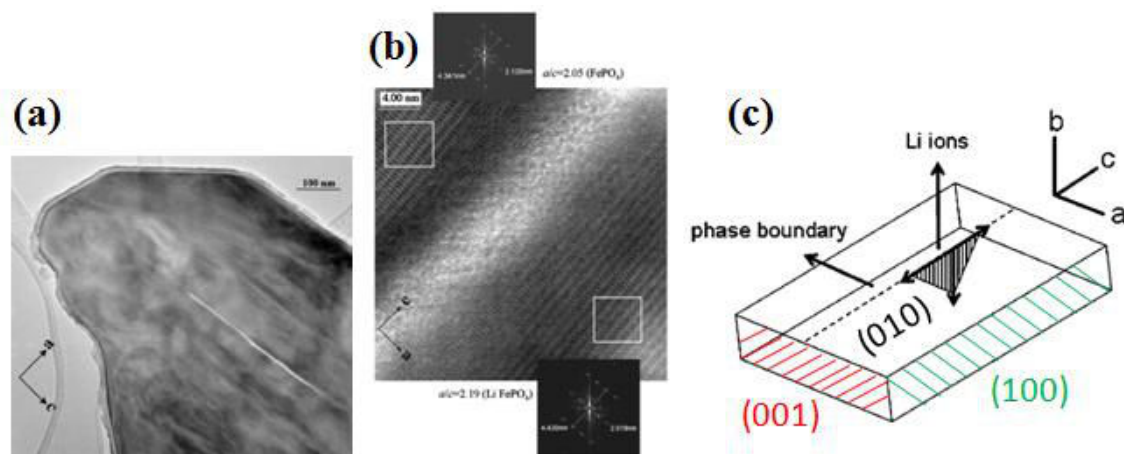


Figure 1. 9 : Mécanisme présenté par Chen et al. [52] : Image TEM montrant (a) une plaquette biphasée comportant une fracture interfaciale selon l'axe c , et (b) les plans cristallins des deux phases FePO_4 et LiFePO_4 de part et d'autre de la fracture. (c) Modèle associé.

Selon Chen et al. [52], l'insertion/désinsertion de Li^+ s'effectuerait suivant l'axe $[010]$ le long du front de phase qui se propagerait selon l'axe $[100]$, perpendiculairement aux dislocations observées. Sachant que la différence relative entre les paramètres de maille de LiFePO_4 et de FePO_4 sont : $\Delta a/a = 5,0\%$; $\Delta b/b = 3,6\%$ et $\Delta c/c = -1,9\%$, la contrainte interfaciale minimale entre ces deux phases se situerait dans le plan (100) (Figure 1. 9-c). Les observations de Chen et al. [52] sont donc cohérentes avec une minimisation de contraintes générées entre les deux phases.

Laffont et al. [53] ont ensuite confirmé une partie des résultats obtenus par Chen et al. [52] en procédant aux délithiations chimique et électrochimique de plaquettes nanométriques (140 nm) de LiFePO_4 synthétisées par précipitation, selon le procédé développé par Delacourt et al. [42,54]. Par ce procédé de synthèse, il est à noter que les particules obtenues sont plutôt de microstructure ovoïde que plaquettaire. L'agent oxydant ayant servi à la délithiation chimique est NO_2BF_4 , de pouvoir oxydant élevé. Grâce aux cartographies obtenues par Spectroscopie de Perte d'Énergie des Électrons à Haute Résolution (HREELS) et Microscopie Électronique à Balayage et en Transmission (STEM), Laffont et al. [53] montrent que le modèle "Shrinking Core" n'est pas adapté au procédé de délithiation. La

délithiation partielle d'une cristallite se traduit par la présence de FePO_4 au centre, entouré d'une coquille de LiFePO_4 . Cependant, les deux phases FePO_4 et LiFePO_4 ne seraient pas séparées par un gradient de composition permettant d'accommoder les différents paramètres de maille mais par une interface définie. Les observations de Chen et al. [52] pourraient être erronées selon l'angle d'analyse adopté par microscopie. La visualisation d'une solution solide intermédiaire correspondrait alors à une superposition des deux phases pures, comme illustrée en Figure 1. 10. Laffont et al. [53] précisent que, les mesures étant réalisées ex situ, il serait difficile dans ces conditions d'observer l'existence d'une solution solide locale et métastable.

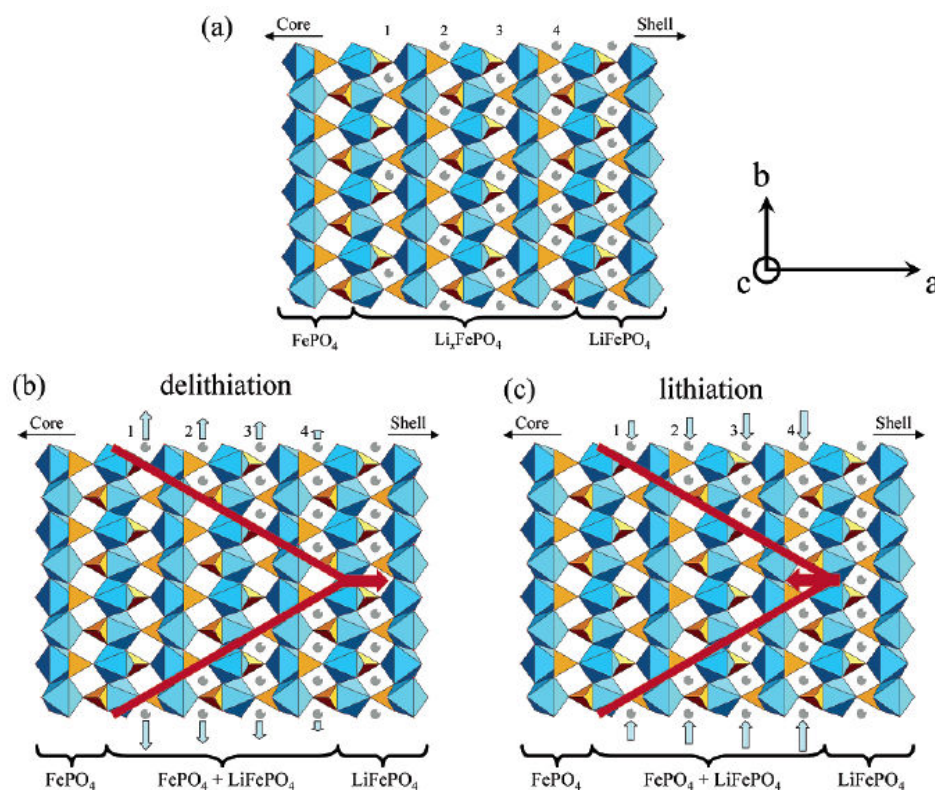


Figure 1. 10 : Mécanismes présentés par Laffont et al. [53] : (a) Désordre hypothétique de composition Li_xFePO_4 à l'interphase qui n'a pas été observé par les mesures de HREELS. Evolution du front de phase observé par HREELS : (b) durant la délithiation et (c) durant la lithiation, montrant une juxtaposition des deux phases LiFePO_4 et FePO_4 .

La principale différence entre les travaux de Chen et al. [52] et Laffont et al. [53] est que les uns observent des domaines de FePO_4 le long de fissures formant des "rayures" suivant l'axe $[001]$ au sein des plaquettes micrométriques. Les autres observent un modèle "Cœur-Coquille" avec la phase délithiée au cœur de plaquettes nanométriques.

Finalement, l'équipe de Claude Delmas [55,56] a proposé une approche complètement nouvelle : le modèle "Domino-Cascade". Avec l'étude de la désinsertion électrochimique du lithium au sein de la phase olivine LiFePO_4 , Delmas et al. [55] mettent en évidence un procédé microscopique de délithiation différent de celui observé par Chen et al. [52] et Laffont et al. [53]. L'analyse structurale par diffraction des rayons X et la microscopie électronique ont permis de montrer que chaque cristallite prise individuellement était constituée d'un seul domaine parfaitement cristallin, sans défaut ni désordre atomique, quel que soit l'état de charge. Pour des compositions globales Li_xFePO_4 (x variant de 0,96 à 0,36), les longueurs des domaines de cohérence calculées par la fonction Thompson-Cox-Hasting sont quasiment identiques pour les phases $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$ et $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ (où ε et ε' sont très proches de zéro), alors que l'on pourrait s'attendre à la croissance d'une phase au détriment de l'autre au sein d'une cristallite, amenant à des tailles de domaines de cohérence différentes et à la présence de microcontraintes. Dans l'étude menée par Delmas et al. [55], la taille des domaines de cohérence se situe autour de 75 nm pour les phases LiFePO_4 et FePO_4 , quel que soit l'état de charge.

Le modèle proposé a été nommé "Domino-Cascade" car il traduit la conversion très rapide et complète de la cristallite de la phase lithiée à la phase délithiée, comme illustré sur la Figure 1. 11.

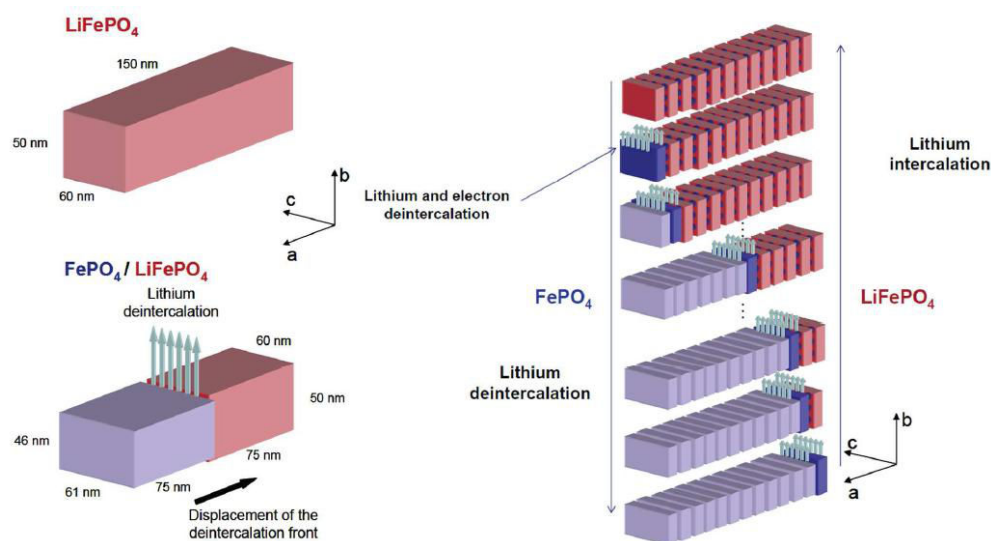


Figure 1. 11 : Illustration du mécanisme "Domino-Cascade" présenté par Delmas et al. [55].

La transition entre les phases LiFePO_4 et FePO_4 induisant de fortes contraintes de par une différence de volume de maille relativement importante, la création d'une interface apparaît donc énergétiquement défavorable. Aussitôt créée, elle se propagerait alors extrêmement rapidement pour relaxer les contraintes et revenir à l'état le plus stable, soit FePO_4 , soit LiFePO_4 . C'est ainsi que Delmas et al. [55] expliquent la présence de particules monophasées au sein d'électrodes composites

partiellement délithiées.

Les travaux de Brunetti et al. [57], dans le cadre de la thèse de D. Robert [10,58], confirment le modèle Domino-Cascade avec la mise en évidence de particules monophasées au sein de l'électrode composite. Cette étude a été réalisée par microscopie électronique en transmission (TEM) combinée à la diffraction d'électrons en précession (PED). Les techniques utilisées ont permis de réaliser des cartographies de la distribution des particules de LiFePO_4 et de FePO_4 sur la tranche d'une électrode composite.

Ramana et al. [59] ont également étudié les procédés d'insertion/désinsertion du lithium au sein de la phase LiFePO_4 . Les matériaux ont été synthétisés par méthode hydrothermale et délithiés chimiquement avec du $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, de pouvoir oxydant comparable à celui du NO_2BF_4 . Les particules étudiées sont sphériques de l'ordre d'une centaine de nanomètres. La proportion des phases a été déterminée par DRX et spectroscopie ICP (Inductively Coupled Plasma). Les particules partiellement délithiées ont également été caractérisées par spectroscopie Raman et par microscopie électronique en transmission à haute résolution. Grâce à ces méthodes de caractérisation, plusieurs domaines de phases lithiées et délithiées ont été observés au sein d'une même particule, que ce soit au cœur ou en surface. Ces résultats, invalidant à la fois le modèle Cœur-Coquille [53] et le modèle Domino-Cascade [55], ont amené Ramana et al. [59] à considérer un modèle de décomposition spinodale du système biphasé $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. Ce phénomène pourrait être dû à l'existence de défauts structuraux, de dislocations ou de joints de grains au sein de leurs matériaux.

Les derniers modèles proposés et résumés précédemment se fondent sur des observations expérimentales et non sur des spéculations. Ils s'avèrent cependant très différents. Le mécanisme de délithiation prédominant semble ainsi très sensible aux conditions expérimentales et notamment si la délithiation s'effectue de manière chimique ou électrochimique. Dans le cas de la délithiation électrochimique, la force motrice dépend du "potentiel appliqué", celle-ci est donc "modulable" pour permettre une extraction plus ou moins rapide des ions Li^+ . La réaction se produit entre le conducteur électronique (carbone), le conducteur ionique (électrolyte) et la matière active, requérant un "point de contact triple" [55], même si l'électron peut arriver à un endroit de la surface de la particule de matière active et l'ion Li^+ à un autre endroit. L'ion Li^+ se recombine ensuite avec l'électron par diffusion intra-granulaire.

Dans le cas de la délithiation chimique, la réaction se produit entre deux réactifs en solution : la matière active et l'agent oxydant. Ce procédé ferait intervenir une "zone de contact double" (surface de la particule) où les porteurs de charges ioniques et électroniques ne sont pas séparés et se déplacent simultanément [60] au contraire de la délithiation électrochimique. La force motrice peut être considérablement élevée, dépendante de l'agent oxydant employé. Les agents oxydants communément

utilisés tels que NO_2BF_4 ou $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, de pouvoir oxydant élevé, peuvent provoquer des dommages à la structure d'accueil FePO_4 (le potentiel des couples redox $\text{NO}_2^+/\text{NO}_2$ et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{K}_2\text{SO}_4$ sont de 5,0 et 5,1 V vs. Li^+/Li). Le schéma en Figure 1. 12 illustre cette différence.

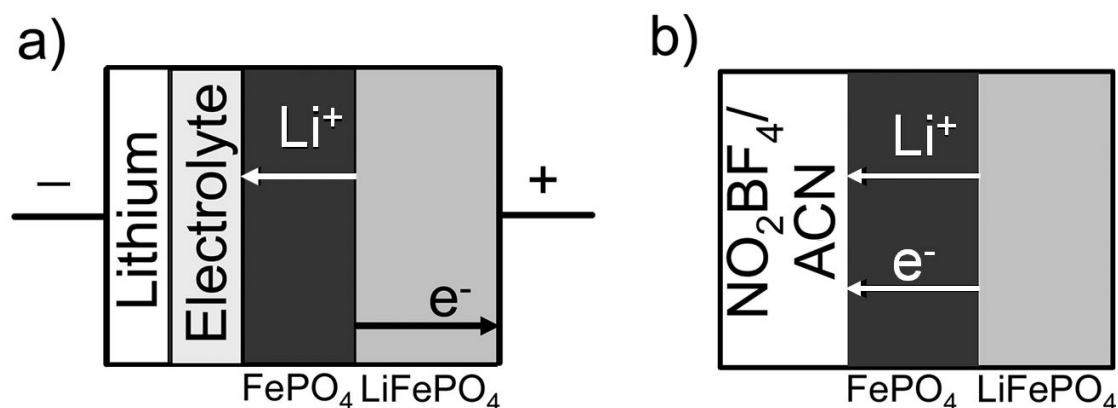


Figure 1. 12 : Illustration de la délithiation électrochimique (a) où les ions Li^+ sont acheminés par l'électrolyte, de manière séparée des électrons provenant du collecteur de courant ; et de la délithiation chimique (b) où ces deux porteurs de charge ne sont pas séparés [60].

La différence primordiale entre ces deux types de délithiation est la mise en jeu d'effets collectifs ou coopératifs uniquement dans le cas de la délithiation électrochimique. En effet, chaque particule est interconnectée par le biais des réseaux percolant ionique et électronique au sein de l'électrode composite alors qu'elles peuvent être considérées comme "individuelles" (état de "single particle") dans le cas de la délithiation chimique. L'état d'équilibre final peut ainsi être différent si la relaxation et séparation des phases $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ s'effectue au sein d'une particule (pour la délithiation chimique) ou à l'échelle de l'électrode (pour la délithiation électrochimique).

Ainsi, la partie suivante aborde les notions d'effets collectifs et les problématiques d'état d'équilibre ou hors équilibre pour mieux comprendre les mécanismes de délithiation mis en jeu.

I.1.4 Etats dynamiques et relaxés lors de la transformation de phases $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$

I.1.4.1 Aspects thermodynamiques : notions de matériau "bulk", particule isolée et système multi-particulaire

De nombreuses études et calculs thermodynamiques ont récemment été effectués pour prédire le potentiel théorique de la transition de phase $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. Dans leur revue, Malik et al. [5] ont fait la distinction entre l'équilibre thermodynamique atteint pour un matériau massif ("bulk"), à l'échelle d'une particule (état de "single particle") ou l'échelle de plusieurs particules (dans le cas d'une électrode composite). L'évolution de l'énergie libre de mélange et du potentiel chimique en fonction du taux de lithium est différente pour un système biphasé "bulk" ou à l'échelle d'une particule isolée (Figure 1. 13).

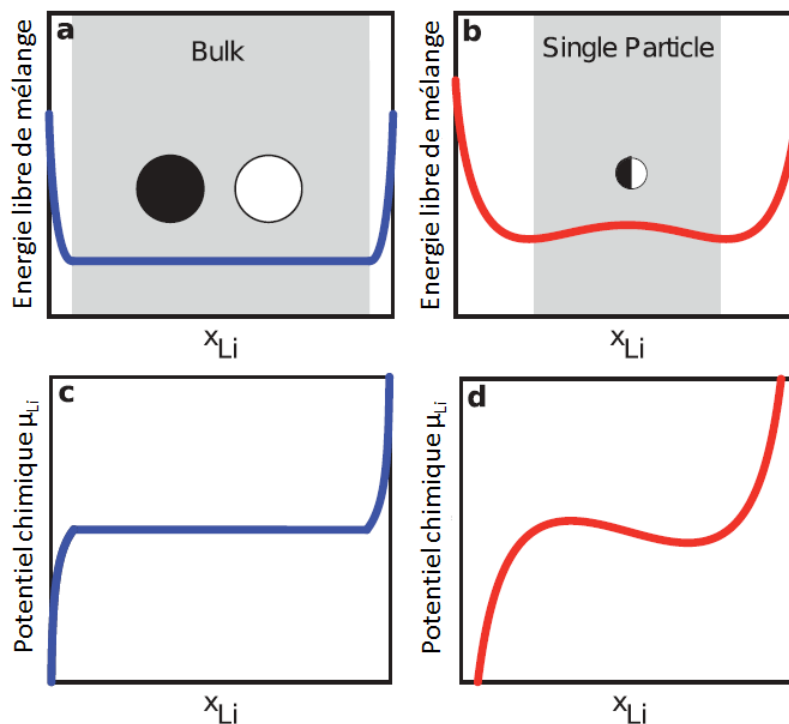


Figure 1. 13 : Représentations schématiques de l'énergie libre de mélange de Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) pour (a) un matériau "bulk" et (b) pour une particule isolée. Les régions biphasées sont représentées en gris. Représentations schématiques du potentiel chimique (c) dans le matériau "bulk" et (d) dans une particule isolée [5].

Dans le cas des particules isolées, l'effet de taille génère de nouvelles énergies positives, telles que l'énergie de surface, d'interface et de contraintes cohérentes qui contribuent à rendre la courbe d'énergie libre de mélange convexe, alors qu'elle s'avère plate dans le cas d'un système "bulk". De même, le potentiel chimique d'une particule isolée s'écarte du plateau représenté pour un système "bulk" [61,62]. Les contraintes physiques imposées dans le cas d'un système uni-particulaire ont également un impact sur les limites de solubilités. Celles-ci sont plus étendues dans le cas de particules nanométriques que dans le cas d'un matériau "bulk", conduisant à des domaines de solutions solides partielles proches des composés purs. Les revues de Wagemaker et al. [63] et de Bazant [64] décrivent les propriétés de nanoparticules sur les profils de potentiel, ainsi que la théorie de la cinétique chimique et du transfert de charge basés sur la thermodynamique à l'état hors équilibre.

Dans le cas d'électrodes composites, Dreyer et al. [65] proposent un modèle d'équilibre de "multiples particules" permettant d'expliquer l'origine thermodynamique de l'hystérésis de potentiel entre les plateaux de charge et de décharge. Selon Dreyer et al. [65], deux scénarios représentant la répartition des phases lithiée et délithiée après relaxation du système sont possibles (Figure 1. 14).

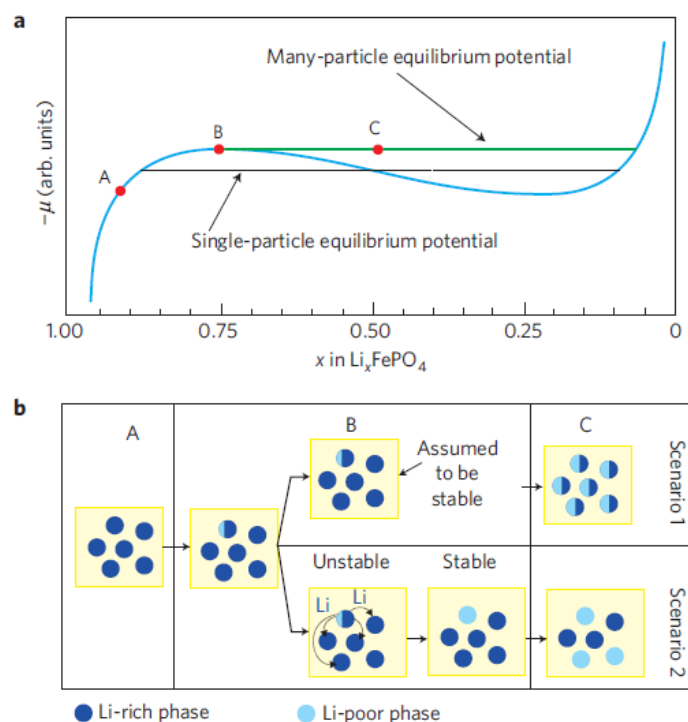


Figure 1. 14 : (a) Potentiel chimique du système Li_xFePO_4 en fonction de x (proportion de Li) dans le cas d'une seule particule et dans le cas d'une population de particules. (b) Représentation des deux scénarios possibles lors de la formation de la phase FePO_4 dans un système "multiples particules" (typiquement au sein d'une électrode composite).

Le scénario le plus favorable énergétiquement serait celui où les particules sont soit complètement lithiées, soit complètement délithiées par échange inter-particulaire. L'équilibre du système dépendrait alors du "chemin" qu'emprunte la transition de phase, soit lors de la charge (oxydation), soit lors de la décharge (réduction). Le sens de la réaction chimique, inversé dans un cas par rapport à l'autre, se traduit par une différence de potentiel de plateau à la charge ou à la décharge [66].

Il est donc important de faire la distinction entre le modèle d'équilibre thermodynamique à l'échelle d'une particule ("single particle") et à l'échelle multi-particulaire. Dans le cas de la délithiation électrochimique, le modèle d'équilibre "multiples particules" proposé par Dreyer et al. [65] peut s'appliquer. Il s'effectue alors un état de relaxation par échange inter-particulaire. Cet état de relaxation peut conduire à des grains soit totalement lithiés, soit totalement délithiés, comme obtenu par Delmas et al. [55]. Dans le cas de la délithiation chimique, on peut considérer que le modèle d'équilibre est de type "single particle" et qu'il n'y a pas d'échange entre les particules, ce qui conduit à des grains biphasés. A partir de ce constat, certaines études ont été réalisées sur la cinétique et les mécanismes de nucléation et de croissance de la phase délithiée au sein de la phase lithiée.

I.1.4.2 Cinétique et modèles de nucléation-croissance d'une phase au détriment de l'autre

En partant du principe que la transition de phase $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ s'effectue réellement selon un système biphasé, la nucléation et la croissance de la phase minoritaire peut s'opérer d'après le modèle de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA). Ce modèle exprime la fraction volumique f de la phase en croissance en fonction du temps de transformation t (équation 1.2) [67-69] :

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1.2)$$

Les paramètres k et n correspondent respectivement à une constante de taux de transformation et à l'exposant d'Avrami. Cet exposant traduit l'ordre de la cinétique et s'exprime en fonction du taux de nucléation a , de la dimension de la croissance b et du taux de croissance c (équation 1.3) :

$$n = a + bc \quad (1.3)$$

Allen et al. [70-72] ont utilisé l'équation de KJMA pour étudier la cinétique de transition électrochimique de phase $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. Leurs mesures par chronoampérométrie ont permis de déterminer la fraction volumique de phase FePO_4 en fonction du temps pour la délithiation

électrochimique de particules de 60-70 nm. Ils ont tout d'abord supposé que le mécanisme de transition de phase était unidimensionnel à taux de croissance constant limité par le front de phase [70]. Ils ont ensuite revu leur modèle en supposant, cette fois, un mécanisme bidimensionnel où la croissance serait limitée par la diffusion [71]. Ce modèle serait plus cohérent avec les modèles proposés par Chen et al. [52] et Laffont et al. [53] où les ions lithium sont insérés/désinsérés selon l'axe [010] au niveau du front de phase se déplaçant parallèlement au plan (100). Le mécanisme de croissance en 2D est également plus cohérent avec la géométrie plaquettaire des particules. Cependant, le mécanisme de nucléation-croissance régit par l'équation de KJMA doit obéir à certaines hypothèses restrictives qui ne sont donc pas réellement en accord avec les systèmes étudiés. Dans le cas de la délithiation électrochimique, ces hypothèses ne tiennent pas compte non plus de l'architecture de l'électrode composite (épaisseur, réseau percolant) et de la variation de la force électromotrice appliquée à chaque particule.

Le groupe de Shougaard a récemment étudié la cinétique de délithiation et de lithiation chimique des phases $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ en solution [73,74] et en voie gazeuse [75]. Ils soulignent l'intérêt de la délithiation chimique par rapport à la délithiation électrochimique, qui permet de s'abstenir de la contribution complexe des différents éléments liés à l'électrode composite (liant, électrolyte, réseau percolant) et d'éviter ainsi les gradients de courant et de potentiel locaux. Selon eux, le mécanisme de délithiation chimique est en concordance avec une loi type KJMA. Cependant, ils déduisent que le mécanisme est régit par une cinétique de croissance unidimensionnelle, faisant l'amalgame à tort avec le modèle Domino-Cascade [55] valable uniquement dans le cas de la délithiation électrochimique.

Oyama et al. [76] ont également utilisé le modèle KJMA pour déterminer la cinétique de transition électrochimique du système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. Ils ont notamment étudié l'influence du saut de potentiel et du régime appliqué à une électrode composite selon la taille des particules et l'épaisseur de l'électrode. Les conditions permettant de dire que la cinétique est gouvernée par la nucléation et la croissance d'une phase ne sont réunies que pour de très faibles amplitudes de potentiel (10 mV) appliquées à des particules relativement grosses (> 200 nm). A régime plus important et pour des particules de taille nanométrique, le mécanisme de transition de la phase lithiée à la phase délithiée ne s'effectuerait plus par nucléation et croissance, comme théoriquement attendu pour un système biphasé. De plus en plus de travaux ont reportés l'observation de domaines intermédiaires monophasés, selon les conditions de cyclage, la structure cristalline et la morphologie des particules.

I.1.4.3 Etude des domaines de solution solide partielle ou totale selon les conditions de délithiation

La transition de la phase LiFePO_4 à la phase FePO_4 selon un système biphasé, comportant de très faibles domaines de solubilité entre les deux phases pures, est reconnu à travers la plupart des articles de la littérature [1,9,49,77]. Cette caractéristique de la phase olivine LiFePO_4 lui confère une signature électrochimique particulière représentée par un plateau de potentiel lors du cyclage. Cependant, l'existence de domaines de solutions solides plus ou moins importants n'est pas à exclure [15,16,78].

La détermination du diagramme de phases du système Li_xFePO_4 , de manière expérimentale [79,80] ou par modélisation [81], a permis de définir des domaines de solutions solides à haute température (Figure 1. 15).

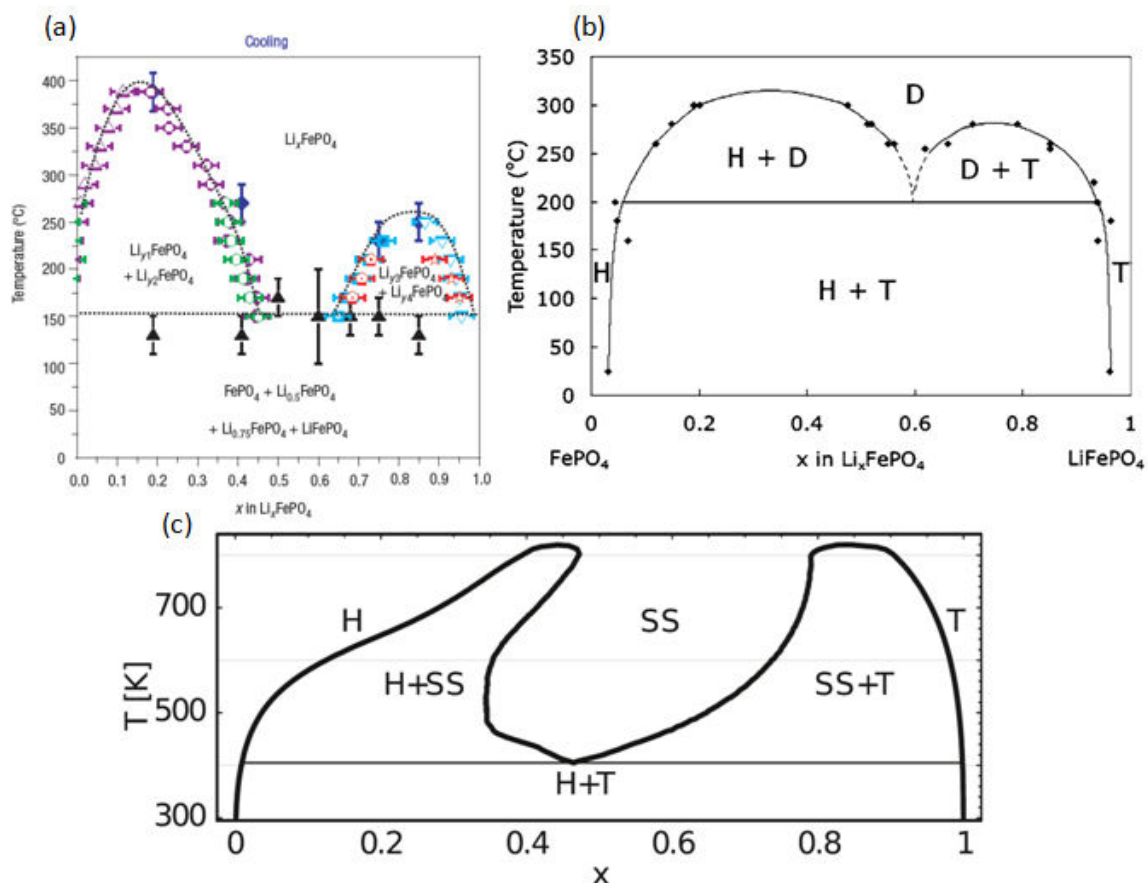


Figure 1. 15 : Diagramme de phases du système Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) déterminé au cours du refroidissement par (a) diffraction des rayons X en température [79], (b) diffraction des rayons X [80] et (c) modélisation thermodynamique ab initio [81]. T signifie "Triphylite", H signifie "Hétérosite" et D ou SS signifient "Désordre" ou "Solution Solide"

Delacourt et al. [79] ont réussi à stabiliser les composés intermédiaires $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_4$ et $\text{Li}_{0,75}\text{FePO}_4$ à température ambiante, après avoir chauffé les différentes mixtures $0,5\text{LiFePO}_4 + 0,5\text{FePO}_4$ et $0,75\text{LiFePO}_4 + 0,25\text{FePO}_4$ à 450°C . Ces composés métastables possèdent des paramètres de mailles intermédiaires à ceux des phases pures LiFePO_4 et FePO_4 . Dodd et al. [80] ont également reporté la présence d'une solution solide complète Li_xFePO_4 en traçant le même diagramme de phases (Figure 1. 15-b). Chen et al. [82] observe également la présence de composés intermédiaires Li_xFePO_4 par diffraction des rayons X lorsqu'ils ont chauffé les plaquettes micrométriques biphasées précédemment étudiées [52]. De plus, il leur fut possible de stabiliser le composé $\text{Li}_{0,6}\text{FePO}_4$ à température ambiante, qui correspond au point eutectique à 200°C du diagramme de phase déterminé par Dodd et al. [80]. Le comportement en solution solide s'avère plus complexe pour des cristallites de faible taille et pour des compositions en lithium inférieur à 0,6.

Les calculs thermodynamiques *ab initio* de Zhou et al. [81,83] démontrent que la phase intermédiaire Li_xFePO_4 est métastable et que l'entropie configurationnelle électronique ("electron configurational entropy") permet de stabiliser la solution solide à haute température. A basse température, les fortes interactions $\text{Li}^+ - \text{e}^-$ surmontent les forces de répulsions $\text{Li}^+ - \text{Li}^+$ et $\text{e}^- - \text{e}^-$, favorisant la séparation des deux phases $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$. A haute température cependant (au-dessus du point eutectique autour de $150^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$), le désordre configurationnel des électrons et des trous h^+ (liés à Fe^{2+} et Fe^{3+}) empêche le regroupement des ions Li^+ , qui conduit théoriquement au domaine biphasé à température ambiante. Le nombre d'interactions $\text{Li}^+ - \text{e}^-$ est dispersé dans la cristallite, ce qui amène à un comportement de type solution solide.

A température ambiante, Yamada et al. [16] ont réussi à isoler des domaines de solutions solides partielles en procédant à la délithiation chimique de LiFePO_4 avec NO_2BF_4 , suivie de la lithiation chimique de FePO_4 avec LiI . Le faible décalage des raies obtenues par diffraction des rayons X ont révélé l'existence des phases intermédiaires $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ ($0 < \alpha < 0,03$) et $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ ($0,96 < \beta < 1$) en accord avec le modèle de Srinivasan et al. [15] qui déterminèrent $0 < \alpha < 0,02$ et $0,95 < \beta < 1$. Ces domaines de solutions solides sont d'autant plus étendus que les particules sont nanométriques [78,84-86]. Meethong et al. [85] ont déterminé une proportion de 1 à 2% de solution solide pour des tailles de particules de 113 nm et de 15% pour des tailles de particules de 34 nm à température ambiante. Ils suggèrent que le domaine de solution solide peut être total pour une taille critique inférieure à 20 nm par extrapolation de leurs résultats. Meethong et al. [86] étudièrent, en plus de l'effet de taille des particules, l'effet de l'introduction de dopants, tels le magnésium ou le zirconium en site lithium au sein de la structure FePO_4 . La présence d'une très faible quantité de dopants conduirait à l'obtention d'une solution solide totale.

Gibot et al. [87] arrivent également à ce constat après avoir observé, par DRX *in situ* au cours d'un cycle de charge/décharge, le décalage progressif des raies de la phase LiFePO_4 vers les raies de la

phase FePO_4 (Figure 1. 16). Ce décalage indique la présence d'une solution solide complète mise en évidence durant un état dynamique au cours de la délithiation électrochimique. La courbe galvanostatique affiche une évolution continue du potentiel contrairement au plateau observé autour de 3,45 V vs. Li^+/Li pour un système biphasé. Gibot et al. [87] attribut ce phénomène d'une part à la taille des particules d'environ 40 nm, et d'autre part, à la présence de défauts structuraux (lacunes de lithium compensées par des ions Fe^{3+}) générés lors de la synthèse par précipitation. L'impact des défauts de structure sur les mécanismes de (dés)insertion des ions Li^+ au sein des phases olivines $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) a fait l'objet des travaux de thèse de Robin Amisse [88,89].

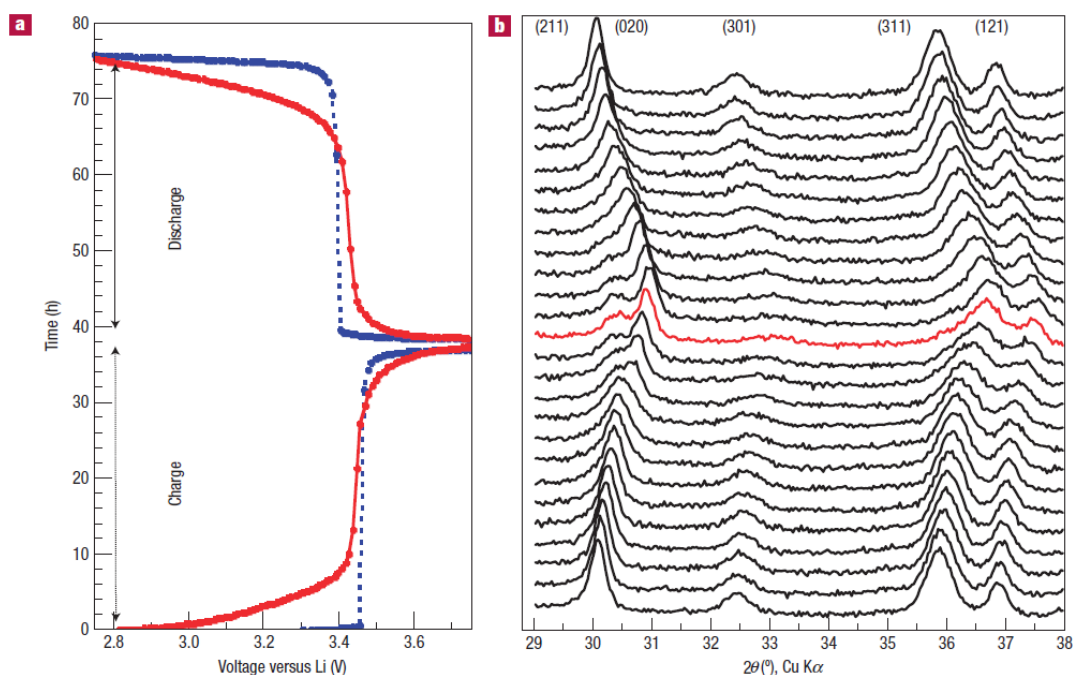


Figure 1. 16 : (a) Caractérisations électrochimiques comparant la transition de la phase LiFePO_4 à la phase FePO_4 via une solution solide Li_xFePO_4 (courbe rouge) et via un système biphasé (courbe bleue) durant un cycle décharge/décharge à C/40. (b) Diffraction des rayons X in situ mettant en évidence le décalage des pics de diffraction correspondant à une transition de phase via une solution solide [87].

Certains travaux récents se sont intéressés à la modélisation du mécanisme de délithiation dans un état hors équilibre au cours du cyclage électrochimique. Malik et al. [90] ont notamment cherché à expliquer les performances élevées du matériau LiFePO_4 à forts régimes ; alors même que la transition de phase par nucléation-croissance est cinétiquement lente. Par simulations Monte-Carlo, ils décrivent ainsi le passage de la phase lithiée à la phase délithiée par une solution solide métastable pour contourner le procédé de nucléation et de croissance de la seconde phase. Cette transformation se ferait dans un état hors équilibre et conduirait, soit à un état d'équilibre monophasé LiFePO_4 ou FePO_4 pour de petites particules, soit à un état d'équilibre biphasé pour de grosses particules (Figure 1. 17).

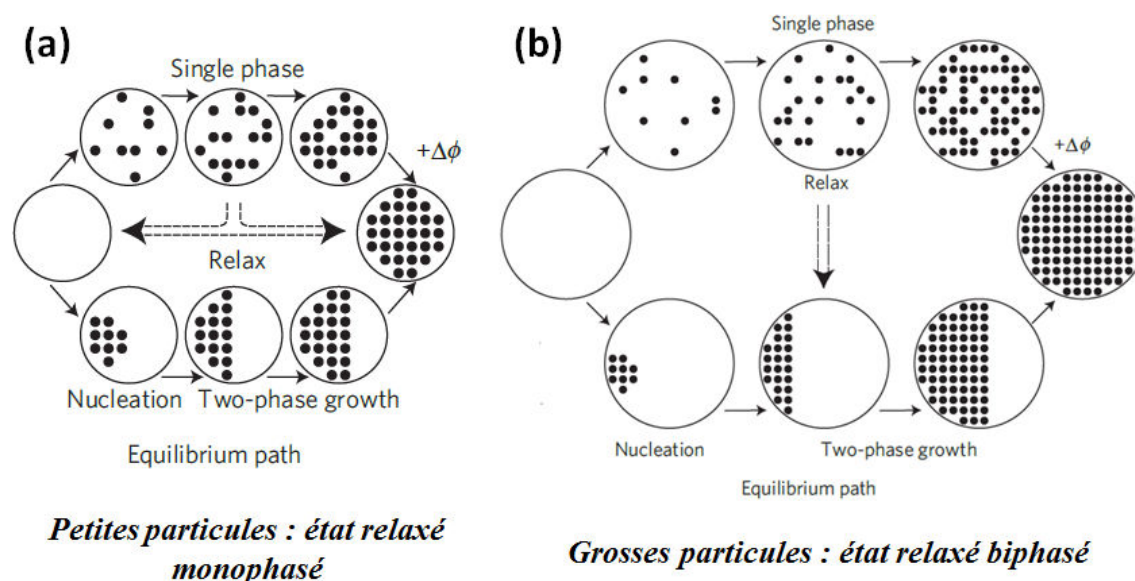


Figure 1. 17 : Comparaison de la transformation de phases $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ hors équilibre et à l'état relaxé (a) pour de petites particules et (b) pour de grosses particules [90].

Le groupe de Bazant [91,92] s'est intéressé aux mécanismes de transitions de phases au sein des composés d'insertion de type olivine. Différents modèles thermodynamiques ont été développés, basés sur la suppression de la séparation des phases $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ au sein de particules nanométriques au cours du cyclage à régimes élevés. Pour expliquer les cinétiques de transport du matériau LiFePO_4 à hauts régimes, la transition de phase ne s'effectue pas par un mécanisme de nucléation-croissance, mais par l'intermédiaire d'une solution solide Li_xFePO_4 . La génération de contraintes, due à la différence de volume de maille entre les deux phases pures FePO_4 et LiFePO_4 , est trop importante pour permettre au système biphasé d'être cinétiquement rapide. Les domaines non stœchiométriques en lithium permettent d'accommoder cette différence de volumes de maille et de relaxer une partie des contraintes [93]. Ils sont particulièrement visibles à fort régimes quand le système est dans un état hors équilibre. Ce n'est qu'après relaxation pour atteindre l'état d'équilibre, que la séparation entre les deux phases pures FePO_4 et LiFePO_4 s'effectue, conduisant à un système biphasé (Figure 1. 17). Les travaux de Wagemaker et al. [94] appuient les précédents modèles. Par diffractions des rayons X et de neutrons combinées, ils soulignent que les limites de solubilités entre les phases LiFePO_4 et FePO_4 dépendent fortement de la composition globale en lithium, en contradiction avec les principes thermodynamiques d'un système biphasé. La réduction de la taille des particules, typiquement inférieur à 35 nm, permet aussi de réduire la différence de miscibilité entre les deux phases pures. Wagemaker et al. [94] développent ainsi le modèle de "limites de solubilité diffuses et dynamiques". Les particules nanoarchitecturées permettraient ainsi de maximiser les effets de solubilité et de réduire les contraintes interfaciales, ce qui représente un atout dans l'utilisation des matériaux d'insertion pour le stockage électrochimique.

Grâce à l'amélioration des techniques de caractérisations et du développement récent des analyses in situ, de nombreux travaux ont reporté l'observation directe de la répartition des phases au cours du cyclage.

Un réarrangement local des ions Li^+ et des lacunes de lithium a été observé par microscopie électronique à balayage et en transmission (STEM) munie d'un détecteur annulaire en champ brillant (Annular Bright Field _ ABF) durant la délithiation partielle électrochimique [95] ou par délithiation chimique avec un dopage au niobium [96]. D'autres travaux ont également reporté certaines hétérogénéités à l'échelle de l'électrode composite, qui peuvent conduire à un décalage entre la quantification des phases par caractérisations in situ et l'état de charge [97-99]. Le groupe de Richardson [100] a notamment visualisé la distribution de charge au sein d'une électrode composite, du collecteur de courant à l'électrolyte sur une épaisseur de 50 μm , par microdiffraction des rayons X au synchrotron. Pour un taux de charge de 50%, la distribution de phase est uniforme à faible régime, mais devient très hétérogène à fort régime. Ainsi, l'étape limitante ne serait pas l'intercalation du lithium dans la structure olivine mais la diffusion ionique et électronique au sein de l'électrode.

Les travaux récents d'Orikasa et al. [101,102] décrivent le passage de la phase lithiée à la phase délithiée au sein d'une électrode composite via une phase métastable. Cette phase a été observée expérimentalement par spectroscopie d'absorption (X-ray absorption near edge structure _ XANES) et diffraction des rayons X in situ. La transition de phase entre LiFePO_4 et FePO_4 a directement été suivie en temps par des clichés de diffraction et d'absorption réalisés au cours du cyclage à régime relativement élevé (1C). Dans ces conditions, le système est quasiment maintenu dans un état hors équilibre. En comparaison, d'autres électrodes ont été cyclées à un régime de 0,1C pour être proche de l'état d'équilibre thermodynamique. Elles ont été caractérisées par diffraction des rayons X ex situ et par microscopie électronique en transmission. L'évolution des paramètres de maille a été observée au cours de l'état dynamique à forts courants imposés, conduisant à la phase Li_xFePO_4 ($x = 0,6 - 0,75$). Cette phase métastable disparaît lors du retour à l'équilibre, se stabilisant soit en LiFePO_4 , soit en FePO_4 , par l'intermédiaire d'effets collectifs (Figure 1. 18). En accord avec les calculs théoriques de Malik et al. [90] et de Bai et al. [92], la transition de phase se réalise via un état hors équilibre et conduit à des limites de solubilités variables permettant de réduire la différence importante de volumes de maille entre les phases extrêmes.

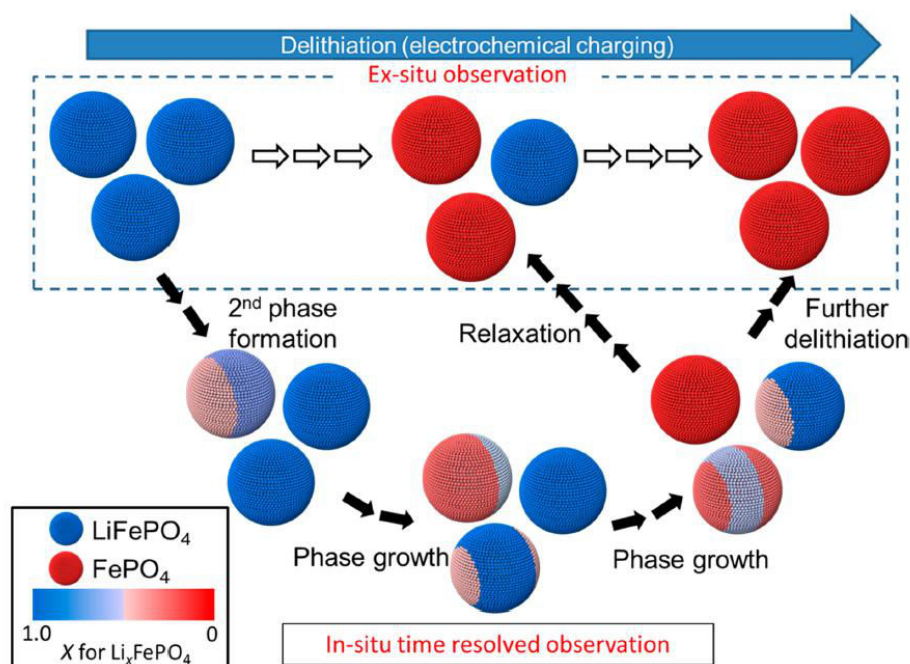


Figure 1. 18 : Modèle de transition progressive de la phase Li_xFePO_4 déduit par Orikasa et al. [101] des observations in situ résolues en temps. Les mesures ex situ ont été effectuées durant l'état initial et les états relaxés (flèches blanches). Cependant, les mesures synchrotron in situ et résolues en temps fournissent directement un cliché instantané au cours de la transformation de phases (flèches noires).

Enfin, les travaux expérimentaux récents de Liu et al. [17] et de Zhang et al. [18] confirment l'existence de structures métastables, permettant au système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ d'atteindre de bonnes performances électrochimiques à hauts régimes de cyclabilité.

Le groupe de Grey [17] a utilisé la diffraction de rayons X synchrotron in situ à forte intensité pour analyser les phases en présence durant un cyclage rapide (régimes de 5C, 10C et 20C). Les électrodes composites utilisées ont été diluées (ratio matière active/carbone/liant = 30/60/10 exprimé en pourcentage massique) et comportent des particules de LiFePO_4 d'environ 190 nm. Dans ces conditions, les diffractogrammes des rayons X résolus en temps affichent un décalage progressif des raies, confirmant la formation d'une solution solide totale au cours d'un état hors équilibre en particulier lors du cyclage à hauts régimes. Ainsi, la composition globale en lithium peut varier de manière intra ou inter particulaire. Le groupe de Wagemaker [18] ont fait le même constat, en caractérisant des états de charge/décharge le long de la courbe électrochimique par diffraction synchrotron in situ pour des régimes allant de 5C à 60C. A régimes très élevés, les limites de solubilités des deux phases LiFePO_4 et FePO_4 s'étendent de manière spectaculaire.

Ainsi, les transitions de phases du système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ à l'état d'équilibre ou hors équilibre dépendent beaucoup du régime de charge/décharge, comme présenté dans les travaux de Liu et al. [17] (Figure 1. 19-a) et de Zhang et al. [18] (Figure 1. 19-b).

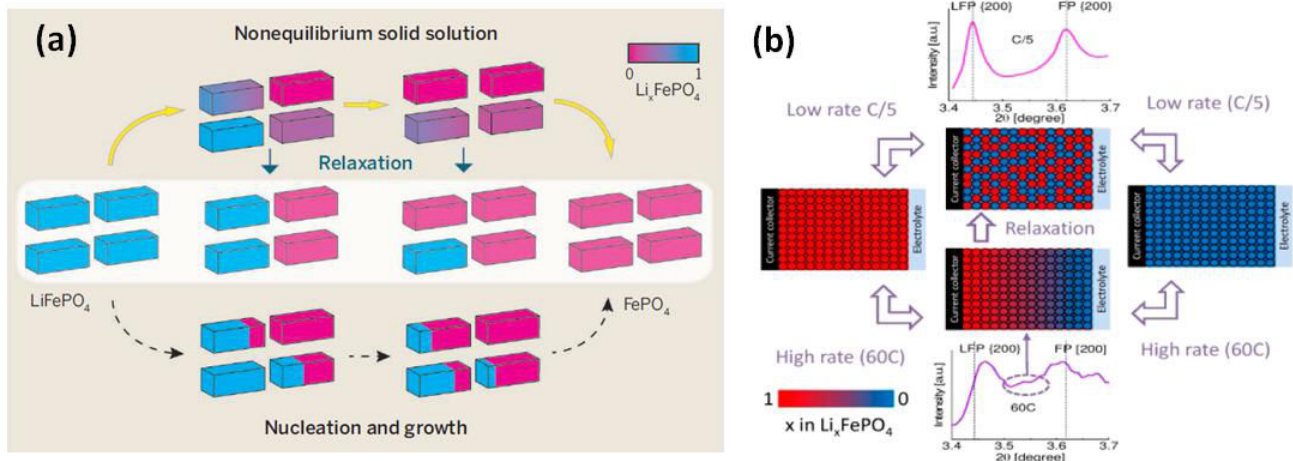


Figure 1. 19 : Modèles de transition de la phase LiFePO_4 à la phase FePO_4 (a) selon les travaux de Liu et al. [17] et (b) de Zhang et al. [18]. (a) La délithiation s'effectue à haut régime via une solution solide dans l'état hors équilibre (flèches jaunes) évitant le procédé classique de nucléation-croissance (flèches pointillées). Lors de la relaxation à l'état d'équilibre, le système biphasé classique est retrouvé où chaque particule est monophasée de par la diffusion inter-particulaire du lithium. (b) Le haut du diagramme représente la transition de phase à l'échelle de l'électrode qui s'effectue de manière homogène à bas régime, proche de l'état d'équilibre, conduisant à l'observation des deux phases LiFePO_4 et FePO_4 . Le bas du diagramme représente la transition de phase à haut régime, dans un état hors équilibre, qui donne lieu à un gradient de concentration entre les deux phases pures.

En résumé, dans des conditions proches de l'équilibre, on peut s'attendre à observer un système biphasé. Des régimes de charge/décharge intermédiaires peuvent conduire à la phase intermédiaire métastable $\text{Li}_{x \approx 0,6}\text{FePO}_4$, d'après certains calculs théoriques [81,83] et certaines observations expérimentales [80,82,102]. Enfin, une solution solide complète peut être observée dans un état dynamique hors équilibre obtenu à très hauts régimes de cyclage. Les derniers travaux expérimentaux et de modélisation focalisés sur la transition de phase $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ dans un état dynamique remettent alors en questions les modèles "Shrinking Core", "Core Shell" et "Domino-Cascade" valables uniquement pour un état relaxé. Le passage de la phase lithiée à la phase délithiée via une solution solide dans un état hors équilibre de faible énergie serait à l'origine des hautes performances électrochimiques du matériau d'insertion LiFePO_4 .

I.2 Etat de l'art du matériau d'électrode positive NaFePO₄

Pour faire face aux faibles ressources disponibles de lithium et à leur forte géolocalisation, de nombreux travaux de recherche se tournent vers l'utilisation du sodium, beaucoup plus disponible, pour les matériaux d'insertion des batteries sodium-ion [103-105]. La chimie d'intercalation des ions Na⁺ est relativement proche de celle des ions Li⁺. Cependant, l'ion Na⁺ présente un rayon ionique et une masse molaire plus élevés que l'ion Li⁺ ($r_{\text{Na}^+} = 1,02 \text{ \AA}$ alors que $r_{\text{Li}^+} = 0,76 \text{ \AA}$; $M_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g/mol}$ alors que $M_{\text{Li}} = 6,94 \text{ g/mol}$). Ces caractéristiques peuvent amener à une cinétique de transfert de charge plus lente et une capacité massique plus faible que pour les matériaux d'insertion lithiés. Néanmoins, l'utilisation des composés d'insertion sodés en tant que matériau d'électrode positive reste une solution prometteuse pour les applications stationnaires.

Parmi les différents composés exploitables pour les batteries Na-ion, le composé NaFePO₄ de structure olivine représente une alternative intéressante à l'utilisation du lithium. Par rapport à son homologue LiFePO₄ dont la capacité massique est de 170 mA.h/g, la phase NaFePO₄ présente une capacité massique théorique de 154 mA.h/g, qui s'avère plus élevée que la plupart des autres matériaux à base de sodium. Cependant, les propriétés thermodynamiques, structurales et électrochimiques de la phase LiFePO₄ ne sont pas exactement transposables à la phase NaFePO₄.

I.2.1 Les propriétés structurales et électrochimiques du matériau NaFePO₄

I.2.1.1 Problématique liée à la structure de la phase NaFePO₄

Contrairement à la phase LiFePO₄ de structure olivine, la phase NaFePO₄ obtenue par synthèse directe (voie solide ou voie hydrothermale) cristallise uniquement dans la structure maricite [106-109]. En effet, le composé NaFePO₄ est thermodynamiquement stable au sein de la structure maricite alors que la forme allotropique de type olivine s'avère métastable. Il n'est donc pas possible d'obtenir la phase NaFePO₄ de structure olivine par synthèse directe.

La structure maricite de la phase NaFePO₄ est très proche de celle de la structure olivine des phases NaFePO₄ et LiFePO₄. Il existe cependant des différences entre ces deux structures, ayant un impact important sur les performances électrochimiques de ces matériaux (Figure 1. 20).

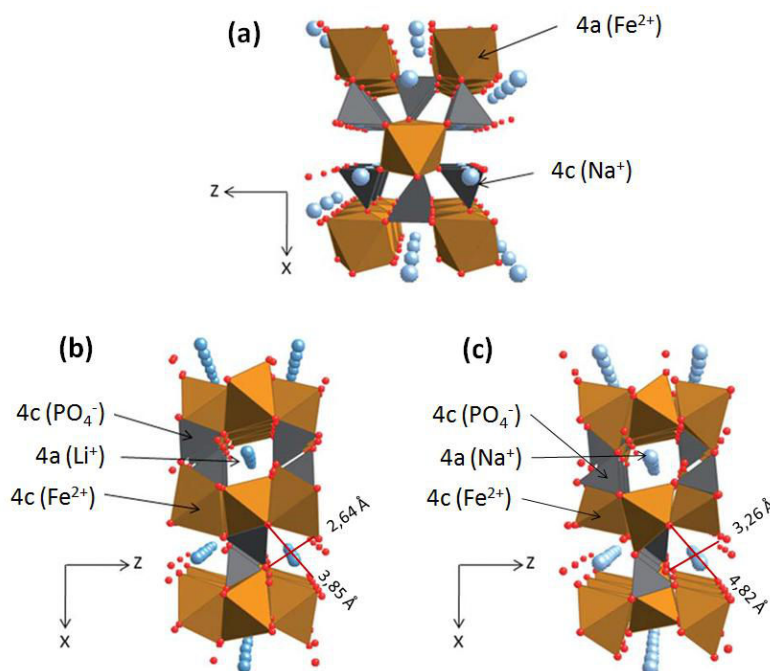


Figure 1. 20 : Structures cristallographiques des phases (a) NaFePO₄ de type maricite, (b) LiFePO₄ de type olivine et (c) NaFePO₄ de type olivine [104]. Indication des sites cristallographiques 4a et 4c et dimensions des canaux cationiques de LiFePO₄ et de NaFePO₄ de structure olivine [110].

La structure NaFePO₄ de type maricite cristallise dans le groupe d'espace Pnma comme la structure olivine. Dans cette structure, l'ion Na⁺ se place dans les sites octaédriques 4c du fait de son rayon cationique plus important ($r_{\text{Na}^+} = 1,02 \text{ \AA}$), alors que le fer divalent, de rayon cationique plus faible ($r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$), se place dans les sites octaédriques 4a (Figure 1. 20-a). L'inverse se produit dans la structure LiFePO₄ de type olivine car les rayons cationiques de Fe²⁺ et de Li⁺ sont très proches ($r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Li}^+} = 0,76 \text{ \AA}$). Dans ce cas, c'est donc la charge qui est déterminante dans le placement des cations. C'est pourquoi, les ions Fe²⁺, deux fois plus chargés que les ions Li⁺, se placent cette fois en site octaédrique 4c (Figure 1. 20-b) [110,111].

L'obtention de la phase NaFePO₄ de structure olivine (Figure 1. 20-c) est cependant possible par réaction topotactique avec échange de cations (réaction n'impliquant pas de changement ou de destruction de la structure cristalline d'origine). Moreau et al. [112] furent les premiers à reporter la structure de la phase NaFePO₄ de type olivine, après délithiation chimique de la phase LiFePO₄ par NO₂BF₄ dans l'acétonitrile, suivi de l'insertion électrochimique des ions Na⁺. Zaghib et al. [113] ont également reporté l'insertion électrochimique des ions Na⁺ au sein de la phase olivine FePO₄. Ils avaient précédemment synthétisé directement la phase NaFePO₄ de type maricite par méthode hydrothermale et comparés les deux structures. Oh et al. [114] ont démontré la possibilité d'insérer les ions Na⁺ à partir du matériau LiFePO₄ non délithié chimiquement. Il s'exerce alors une co-insertion

des ions Na^+ et Li^+ sur les premiers cycles de décharge.

La phase NaFePO_4 de type olivine a également été obtenue de manière chimique par réduction de la phase FePO_4 triphylite avec un agent réducteur comme NaI dans l'acétonitrile. Plusieurs travaux présentent la synthèse du matériau NaFePO_4 de structure olivine par insertion chimique des ions Na^+ [115-117]. Cependant, cette réaction est cinétiquement très lente. Elle peut uniquement conduire à la réduction partielle de FePO_4 comme c'est le cas dans les travaux de Lee et al. [115] obtenant 60% de sodium après 48 h de réaction.

Les paramètres de maille des composés NaFePO_4 de type maricite et olivine ont été déterminés respectivement par Bridson et al. [108] sur un échantillon monocristallin synthétisé par méthode hydrothermale à 200°C , et par Moreau et al. [112] après insertion électrochimique des ions Na^+ au sein de la phase hétérosite FePO_4 . Ils ont été comparés aux paramètres de maille d'un échantillon de LiFePO_4 de type olivine synthétisé par voie solide [9] (Tableau 1. 2)

Tableau 1. 2: Paramètres de mailles des phases NaFePO_4 de type maricite, NaFePO_4 et LiFePO_4 de type olivine. $\Delta_{\text{NFP-LFP}}$ représente la différence entre les paramètres de mailles de la phase olivine NaFePO_4 et de la phase olivine LiFePO_4 .

Phases	Groupe d'espace	Paramètres de maille				Source (littérature)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	
NaFePO_4 Maricite	Pnma	8,990(1)	6,862(1)	5,047(1)	311,3(1)	Bridson et al. [108]
NaFePO_4 Olivine	Pnma	10,406(1)	6,219(1)	4,947(1)	320,14(3)	Moreau et al. [112]
LiFePO_4 Olivine	Pnma	10,329(1)	6,006(1)	4,691(1)	291,02(1)	Andersson et al. [9]
$\Delta_{\text{NFP-LFP}}$ Olivine		0,7%	3,5%	5,5%	10,0%	

Pour la structure olivine des phases LiFePO_4 et NaFePO_4 , Moreau et al. [112] ont constaté une augmentation d'environ $0,2 \text{ \AA}$ des paramètres de maille **b** et **c** en bon accord avec l'augmentation du rayon cationique de Na^+ par rapport à celui de Li^+ ($\Delta R_{\text{Na-Li}} = 0,26 \text{ \AA}$). Cependant, le paramètre de maille **a** augmente seulement de $0,07 \text{ \AA}$ car, dans cette direction, les octaèdres FeO_6 sont liés par une arête aux tétraèdres PO_4 . La théorie des liaisons de valence (Bond Valence Sum) permet de calculer les distances interatomiques. Globalement, la distance moyenne entre l'atome de fer et les atomes d'oxygènes au sein des octaèdres FeO_6 sont quasiment identiques pour LiFePO_4 ($2,156 \text{ \AA}$) et NaFePO_4 ($2,185 \text{ \AA}$) de structures olivines [112]. Les octaèdres FeO_6 subissent une distorsion plus importante

lors de l'insertion des ions Na^+ alors que les tétraèdres de phosphates ne sont pas affectés par le remplacement des ions lithium par les ions sodium du fait de leur grande rigidité. Ceci explique le fait que le paramètre de maille **a** augmente de seulement 0,07 Å au passage de LiFePO_4 à NaFePO_4 alors que les paramètres **b** et **c** augmentent de manière plus importante.

L'arrangement cristallographique de la structure olivine permet la mobilité des cations de Li^+ ou Na^+ le long des canaux orientés selon l'axe [010] [19]. Alors que dans le cas de la structure maricite, les ions Na^+ sont très peu mobiles car ils se situent dans un site intercalé entre deux tétraèdres de phosphates et donc fortement liés à la charpente anionique. Ainsi, les performances électrochimiques de la phase maricite NaFePO_4 sont très faibles. Sun et al. [118] ont déterminé des capacités inférieures à 10% de la capacité théorique de NaFePO_4 , même à faible densité de courant (5 mA/g), et une forte amorphisation du matériau en fin de charge après 300 cycles. Zaghib et al. [113] ne sont pas parvenus à extraire les ions Na^+ même à 60°C, la cellule électrochimique se comportant comme un condensateur. Ainsi, la structure maricite NaFePO_4 ne présente qu'une très faible mobilité ionique la rendant inexploitable comme matériau d'électrode positive pour le stockage électrochimique.

I.2.1.2 Stabilité thermodynamique des phases maricite et olivine NaFePO_4

Ong et al. [111] ont déterminé la stabilité relative des phases AFePO_4 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$) pour les structures olivine et maricite. Les énergies de réaction de décomposition par atome E_{decomp} ont été calculées à partir des diagrammes de phases (générés par la base de données Materials Genome [119]). Elles sont nulles pour une structure stable à 0K et 0 bar, ce qui est le cas pour NaFePO_4 de structure maricite et LiFePO_4 de structure olivine. D'après ces calculs, la structure NaFePO_4 olivine est également stable dans ces conditions alors que la structure LiFePO_4 maricite est instable puisque $E_{\text{decomp}} > 0$. Cependant, ces calculs ne donnent aucune information sur la stabilité de ces phases en température.

En réalité, la phase NaFePO_4 de type olivine peut être stable jusqu'à une certaine température. Le diagramme de phase de Na_xFePO_4 , récemment établi par Lu et al. [120], indique la répartition des phases du système Na_xFePO_4 en fonction de la composition en sodium et de la température (Figure 1. 21).

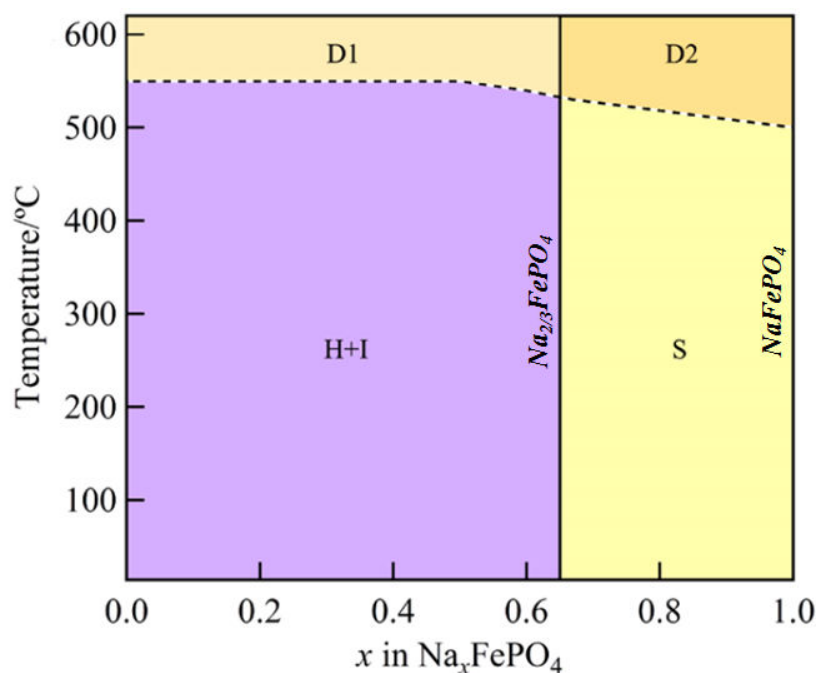


Figure 1. 21 : Diagramme de phase de Na_xFePO_4 de structure olivine reporté expérimentalement par Lu et al. [120]. H représente la phase Hétérosite FePO_4 , I représente la phase Intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et S représente la Solution solide Na_xFePO_4 existant pour $2/3 < x < 1$. D1 et D2 correspondent aux produits issus de la Décomposition de Na_xFePO_4 porté à plus de 500°C.

Ce diagramme a été construit expérimentalement à partir d'échantillons de Na_xFePO_4 synthétisés par voie solide et par réactions d'oxydation et de réduction chimiques à basse température. La structure et le comportement en température des différentes phases ont été étudiés par diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer. Il a été ainsi mis en évidence que la phase FePO_4 se transforme en une phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ via un système biphasé (partie violette du diagramme, de $x = 0$ à $x = 2/3$). Le diagramme de phases décrit également la transition de la phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ en la phase NaFePO_4 par la présence d'une phase unique de type solution solide (partie jaune du diagramme, de $x = 2/3$ à $x = 1$). La présence de la solution solide a clairement été identifiée avec le décalage progressif des raies de diffraction pour une composition de sodium comprise entre $2/3$ et 1 (diffractogrammes bleus de la Figure 1. 22).

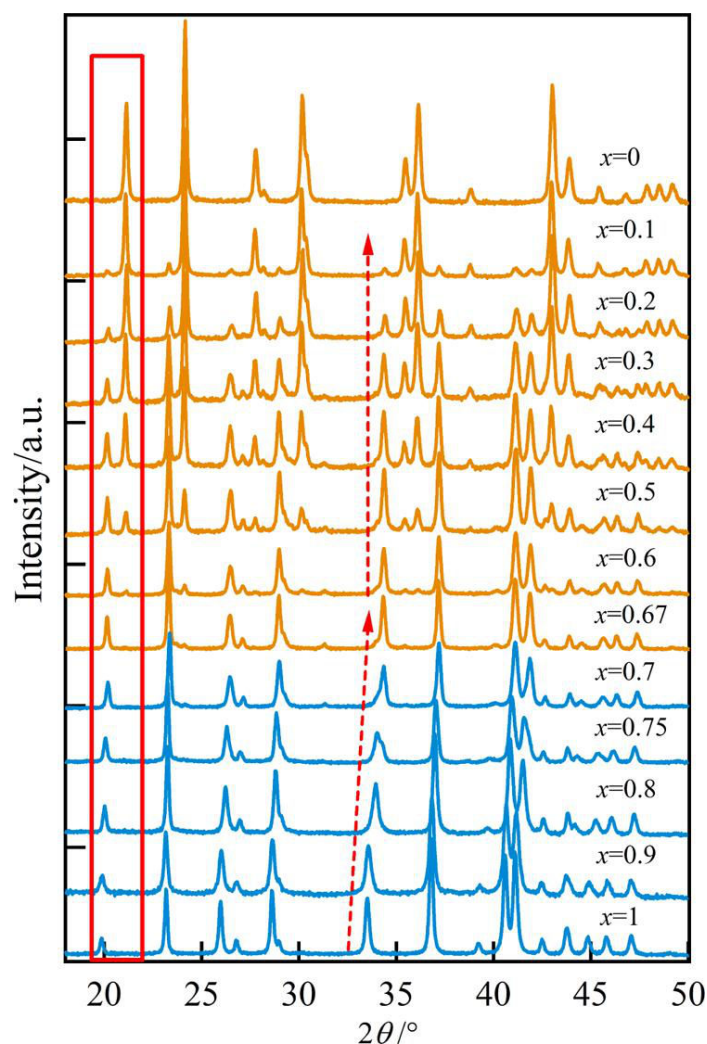


Figure 1. 22 : Diffractogrammes des phases Na_xFePO_4 à différentes compositions de Na, issus des travaux de Lu et al. [120]. Diffractogrammes (bleus) montrant la présence de solution solide avec le décalage des pics pour $2/3 < x < 1$. Diffractogrammes (oranges) montrant la présence simultanée des phases $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et FePO_4 pour $0 < x < 2/3$.

Portées à haute température, les différentes phases se décomposent pour donner différents sous-produits à partir de 500°C . La phase pure NaFePO_4 de type olivine se transforme directement en phase maricite NaFePO_4 aux alentours de 500°C . Ces résultats sont en accord avec les précédents résultats de Moreau et al. [112] et de Lee et al. [115] montrant, par analyse thermique différentielle (ATD) et par DRX, la transformation de la phase NaFePO_4 de structure olivine en structure maricite (Figure 1. 23).

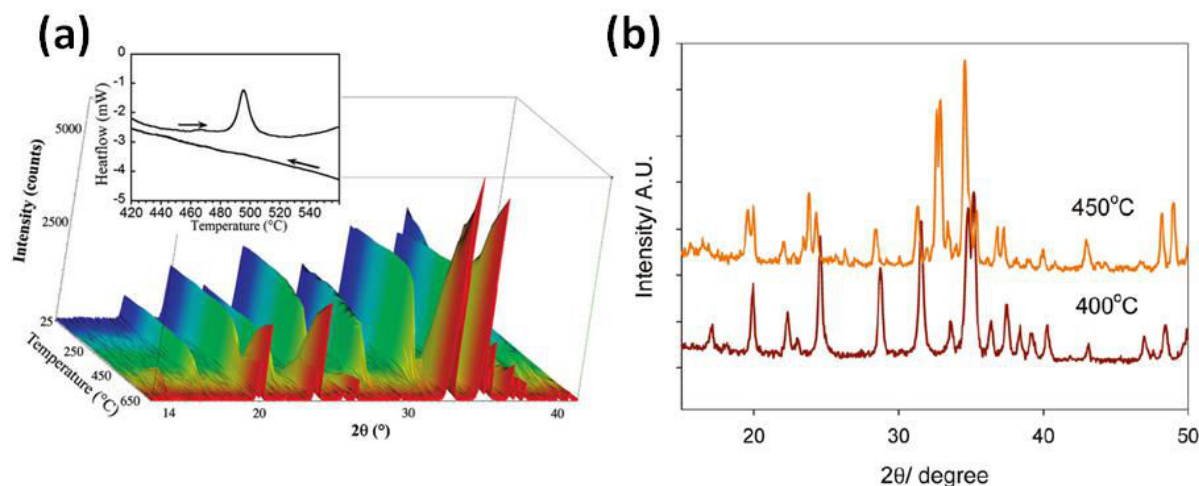


Figure 1. 23 : Transformation de la phase NaFePO_4 de structure olivine en structure maricite (a) illustrée par les travaux de Moreau et al. [112] à l'aide de la DRX en température et de l'ATD (encadré) autour de 480°C (b) et par les travaux de Lee et al. [115] montrant le diffractogramme de la phase olivine NaFePO_4 à 400°C et le diffractogramme de la phase maricite NaFePO_4 à 450°C.

Par analyse thermique différentielle (ATD), Moreau et al. [112] ont observé un pic exothermique autour de 488 °C (encadré de la Figure 1. 23-a) lors de la montée en température de la phase NaFePO_4 . Ce pic témoigne de la transformation structurale de NaFePO_4 olivine vers NaFePO_4 maricite de manière irréversible, expliquant que la phase maricite soit généralement obtenue par synthèse directe à haute température ou en conditions hydrothermales. De plus, Moreau et al. [112] ont également démontré par calculs utilisant le programme de simulation *ab initio* Vienna (VASP) [121] avec l'approximation de gradient généralisé (GGA+U) [122] que la phase maricite est plus stable que la phase olivine de 0,016 eV/unité de formule en accord avec les calculs de Ong et al. [111].

Pour les autres phases à différentes concentrations globales en sodium, les produits obtenues sont un mélange de la phase maricite avec des sous-produits tels que $\text{NaFe}_{3,67}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ ou NaFeP_2O_7 .

I.2.1.3 Comportement électrochimique de la phase NaFePO_4 de type olivine

Le comportement électrochimique de la phase olivine NaFePO_4 a été étudié par Moreau et al. [112] et par le groupe de Casas-Cabanas [116]. Contrairement au LiFePO_4 , le passage de la phase NaFePO_4 à la phase isostructurale FePO_4 durant la charge ne se produit pas avec un plateau de potentiel unique, mais au travers de deux plateaux, révélant la présence d'une phase intermédiaire (Figure 1. 24).

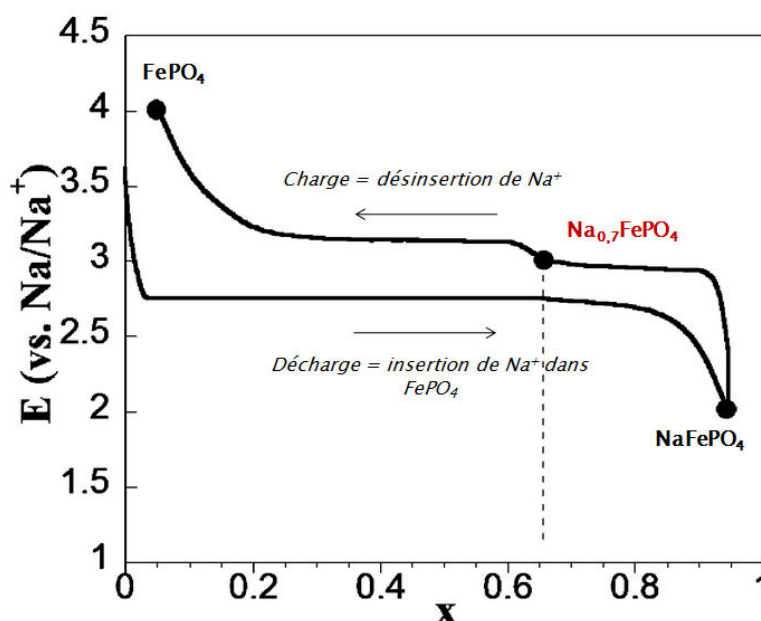


Figure 1. 24 : Signature électrochimique de la phase olivine NaFePO_4 lors du cyclage à C/50 en mode PITT reportée par Moreau et al. [112].

Moreau et al. [112] ont déterminé la présence de la phase intermédiaire $\text{Na}_{0.7}\text{FePO}_4$ (en rouge sur la Figure 1. 24) dans la zone de transition des deux plateaux, qui s'assimile à la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ déterminée sur le diagramme thermodynamique de Lu et al. [120]. Grâce à un cyclage électrochimique réalisé par la technique de titration potentiostatique intermittente (PITT) correspondant ici à un régime de C/50, la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ a pu être isolée après relaxation à un régime de C/200, pour être caractérisée par DRX. Le diffractogramme obtenu indique que le produit présent entre les deux plateaux de charge n'est pas un mélange à 70% de phase NaFePO_4 et à 30% de phase FePO_4 comme c'est le cas pour le système biphasé $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. La phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ est un composé défini cristallisant dans la structure moyenne de type olivine et de groupe d'espace Pnma, tout comme les phases extrêmes NaFePO_4 et FePO_4 (Figure 1. 25).

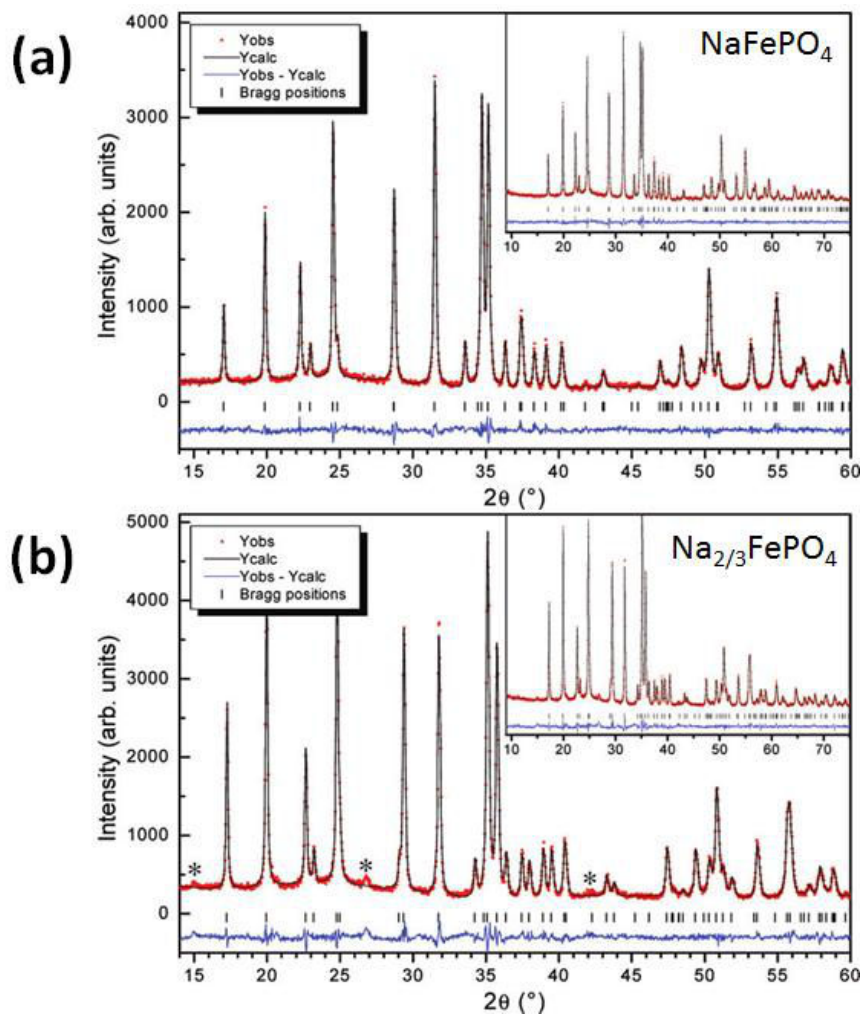


Figure 1. 25 : Diffractogrammes des phases olivines (a) NaFePO_4 et (b) $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ obtenues par Moreau et al. [112] au cours de l'insertion électrochimique des ions sodium.

Les paramètres de la maille moyenne de la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ se situent entre ceux des phases FePO_4 et NaFePO_4 : $a = 10,289(1) \text{ \AA}$, $b = 6,082(1) \text{ \AA}$, $c = 4,937(1) \text{ \AA}$ et $V = 308,95(4) \text{ \AA}^3$ (fiche CIF n° 4000895 [112]). Les astérisques sur le diffractogramme de la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ (Figure 1. 25-b) correspondraient à des pics de sur-structure, d'après Moreau et al. [112]. La proportion de sodium obtenue par la loi de Végard à partir des volumes de mailles déterminés par affinement de profil est en bon accord avec la stœchiométrie de la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$. En effet, selon l'équation (1.4), la proportion de sodium $y_{\text{Na}_{2/3}}$ est de 77% en considérant $V_{\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4} = 308,95 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{NaFePO}_4} = 320,14 \text{ \AA}^3$ et $V_{\text{FePO}_4} = 271,70 \text{ \AA}^3$.

$$(y_{\text{Na}_{2/3}})_V = \frac{V_{\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4} - V_{\text{FePO}_4}}{V_{\text{NaFePO}_4} - V_{\text{FePO}_4}} \quad (1.4)$$

Le passage par la phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ semble se manifester seulement lors de la charge (Figure 1. 24). En effet, un seul plateau est observé à la décharge, ce qui laisserait supposer que le passage de l'état chargé à l'état déchargé se produise selon le système biphasé $\text{FePO}_4/\text{NaFePO}_4$. En réalité, il a été observé que la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ apparaît tout de même lors de la décharge [116]. Les processus d'insertion et de désinsertion des ions sodium au sein de la phase FePO_4 se révèlent alors plus complexes que le système biphasé $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ et font l'objet d'études récentes [117,123-125].

Du point de vue électrochimique, les valeurs des plateaux de potentiel à l'équilibre ont été reportées par Moreau et al. [112] à 2,91 V et 3,13 V vs. Na/Na^+ pour la charge ; et 2,74 V vs. Na/Na^+ pour la décharge. Casas-Cabanas et al. [116] ont également relevé la valeur du premier plateau de charge à 2,91 V et le deuxième plateau de charge à 3,10 V vs. Na/Na^+ . Les valeurs de potentiel sont mieux définies sur la courbe de la dérivée de la capacité en fonction du potentiel, réalisée à C/20 à 50°C, où l'on observe deux pics d'oxydations correspondant au double plateau et un seul pic de réduction plus large que les deux pics d'oxydation (Figure 1. 26).

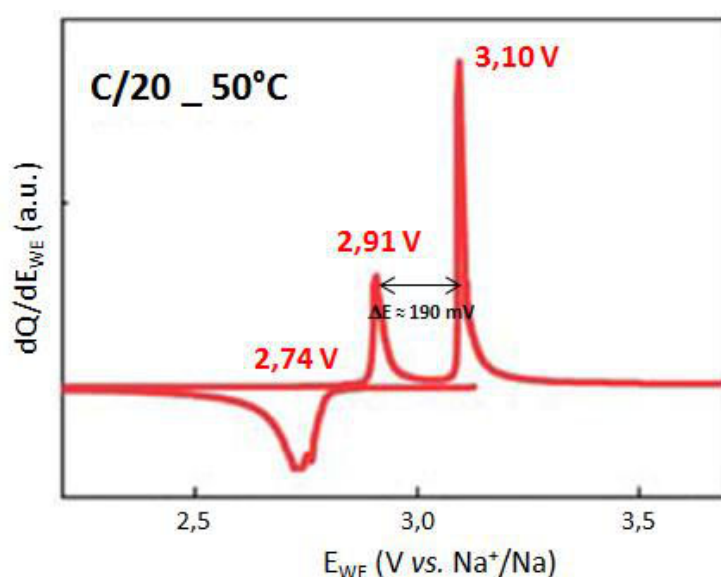


Figure 1. 26 : Courbe dérivée de la capacité en fonction du potentiel à C/20 à 50°C issue des travaux de Casas-Cabanas et al. [116] montrant deux pics d'oxydation en charge et un pic de réduction en décharge avec les valeurs de potentiel correspondantes.

Ces valeurs sont relativement proches des valeurs théoriques du potentiel du couple $\text{FePO}_4/\text{NaFePO}_4$ (2,92 V [112] et 3,08 V vs. Na^+/Na [111] déterminées par calculs théoriques DFT). Les deux pics d'oxydation déterminés par Casas-Cabanas et al. [116] sont écartés de 190 mV à C/20 à 50°C et les

valeurs données par Moreau et al. [112] sont écartées de 220 mV en cyclage avec le mode PITT. Si l'écart en potentiel des deux pics d'oxydation s'avère constant (≈ 200 mV) quelques soient le régime et les conditions de cyclage, alors il se pourrait que cet écart soit uniquement dû à la thermodynamique. Cependant, cet aspect n'a pas été clairement abordé dans la littérature. Cette problématique reste intéressante à approfondir.

On remarque que le 2^{ème} plateau de charge associé à la transition des phases $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4/\text{NaFePO}_4$, ramené à un potentiel versus Li^+/Li^4 ($E_{\text{pic ox2}} = 3,43$ V vs. Li^+/Li), correspond quasiment au potentiel théorique du couple $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ (3,45 V vs. Li^+/Li). Le 1^{er} plateau de charge ramené au potentiel du lithium ($E_{\text{pic ox1}} = 3,24$ V vs. Li^+/Li) est inférieur au potentiel théorique du couple $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$. Ce résultat suggère qu'en présence de sodium, le Fe III est plus stable au sein de son environnement. Par contre, lors de la transition de la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ à la phase FePO_4 , les potentiels des couples $\text{FePO}_4/\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ sont semblables.

Les capacités obtenues pour la phase olivine NaFePO_4 au cours des travaux de Zaghib et al. [113] sont de 147 mA.h/g (équivalent à 95% de la capacité théorique) pour la première décharge à un régime de C/24 à 60°C, mais elle chute rapidement pour le cycle suivant à 50,6 mA.h/g (32,8%). Cependant, une bonne réversibilité d'insertion/désinsertion des ions Na^+ a été observée au cours d'autres études [112,116]. Malgré le fait que la phase olivine NaFePO_4 soit métastable, sa stabilité relative est suffisante pour que sa structure soit conservée lors du cyclage.

⁴ $E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,04$ V vs. ESH et $E_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71$ V vs. ESH : $\Delta E_{\text{Li-Na}} = 330$ mV.

I.2.2 Etudes des mécanismes de transport des ions Na^+ au sein de la phase FePO_4

D'après les premières études réalisées sur le comportement électrochimique et la stabilité de la phase olivine NaFePO_4 , les résultats obtenus indiquent une certaine divergence par rapport au comportement de la phase équivalente LiFePO_4 . Il est donc intéressant d'étudier les mécanismes de transport des ions Na^+ lors de l'insertion et de la désinsertion par voies chimique et électrochimique et de les comparer à ceux mis en jeu lors du procédé de délithiation de LiFePO_4 .

I.2.2.1 Transition de phase et domaines de solution solide durant les différents états de charge-décharge

Plusieurs travaux de simulations et des calculs théoriques ont été effectués ces dernières années pour déterminer l'énergie de transport des ions Na^+ au sein de la structure olivine FePO_4 [110, 111, 126].

Ong et al. [111] ont calculé les barrières d'énergie de diffusion des ions lithium et sodium au sein de la phase olivine FePO_4 à l'aide de la méthode "Nudge Elastic Band (NEB)" [127,128] implémenté dans le logiciel de simulation ab initio Vienna (VASP) [121]. Dans la structure olivine de NaFePO_4 , la barrière de diffusion des lacunes et des ions Na^+ serait plus élevée que celles des lacunes et des ions Li^+ dans la structure olivine de LiFePO_4 (Figure 1. 27). Ceci n'empêcherait cependant pas le transport des ions Na^+ dans la structure olivine.

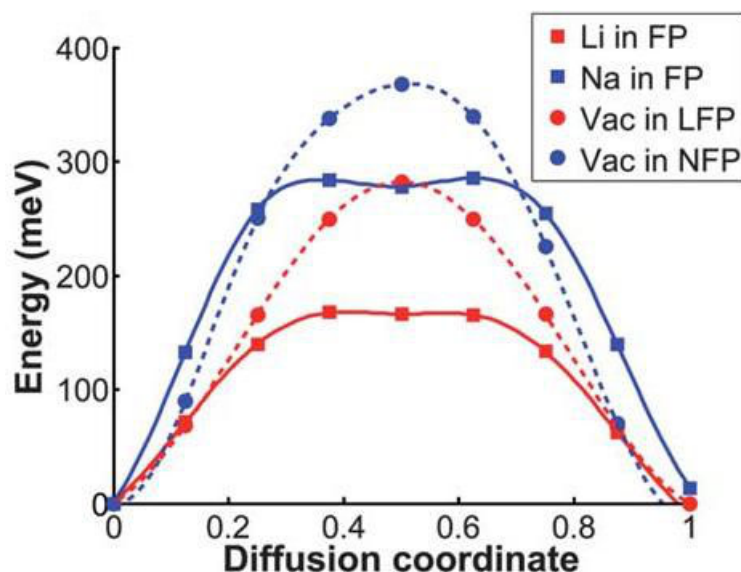


Figure 1. 27 : Barrières d'énergies de diffusion des lacunes et des ions Li^+/Na^+ au sein de la structure olivine FePO_4 calculées à l'aide du logiciel de simulation ab initio Vienna (VASP) et de la méthode "Nudge Elastic Band" (NEB) [111].

Ces résultats sont également en accord avec la détermination des coefficients de diffusion par la technique de titration galvanostatique intermittente (GITT) et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) [129]. La cinétique d'insertion / désinsertion des ions Na^+ serait plus lente que celles des ions Li^+ puisque le coefficient de diffusion des ions Na^+ est environ 100 fois plus faible que celui des ions Li^+ (de l'ordre de $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour Na^+ et de l'ordre de $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour Li^+). Les valeurs de coefficients de diffusion extraites des travaux de Zhu et al. [129] sont relativement faibles car elles ont été déterminées au sein d'électrodes composites impliquant plusieurs contributions résistives.

Tripathi et al. [110] ont également menée une étude théorique pour établir les propriétés de transport des ions Na^+ au sein de la structure olivine MPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}, \text{Mn}$). Basée sur le modèle en couches [130], ils ont calculé les barrières d'énergie de diffusion des ions Na^+ et ils ont déterminé l'énergie de formation de défauts structuraux.

De manière similaire à la diffusion des ions Li^+ dans LiFePO_4 [19], la diffusion des Na^+ dans NaFePO_4 de structure olivine s'effectue par saut ("hopping") selon une trajectoire courbe (Figure 1. 28).

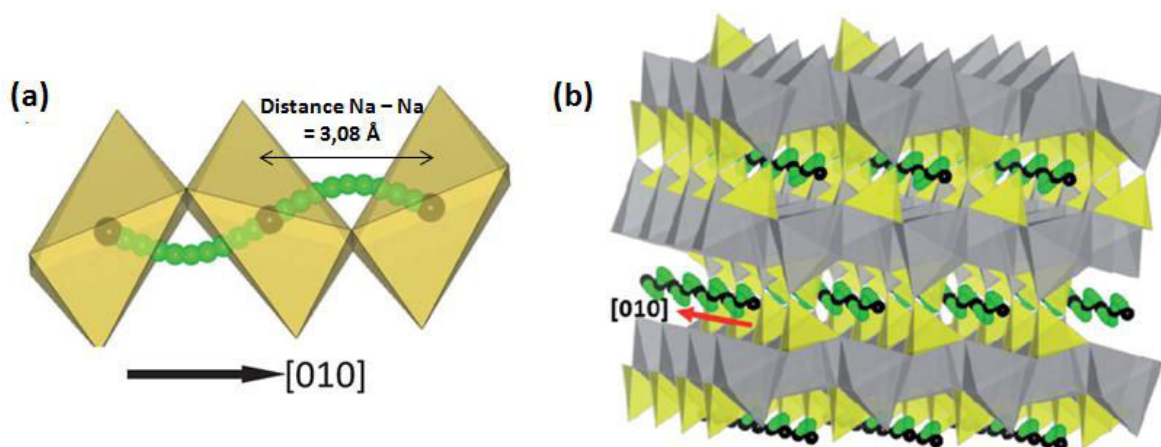


Figure 1. 28 : Diffusion des ions Na^+ selon l'axe b dans la structure olivine FePO_4 : (a) représentation de la trajectoire courbe et de la distance Na–Na selon l'axe [010] ; et (b) à l'échelle de plusieurs mailles élémentaires. Les sphères noires représentent les atomes de sodium et les sphères vertes représentent le chemin de diffusion le plus favorable [110].

Comme déterminé précédemment pour LiFePO_4 [20], trois chemins de diffusion sont possibles : selon l'axe [010], selon l'axe [001] et selon l'axe [101]. Le long de l'axe [001], la distance entre les ions Na^+ est trop longue et le polyèdre de coordination constitué d'atome de fer et de phosphate ouvre une fenêtre trop petite pour permettre le passage de Na^+ . La fenêtre de diffusion formée par les octaèdres MO_6 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) et les tétraèdres PO_4 est également trop étroite selon l'axe [101] pour permettre la diffusion des ions Na^+ . Ainsi, d'après les calculs d'énergie d'activation [110], le chemin de diffusion le plus favorable s'effectue selon l'axe [010] ($E_a = 0,32$ eV selon l'axe [010] alors que $E_a = 2,73$ eV selon l'axe [001] et $E_a = 3,03$ eV selon l'axe [101]). D'après leurs calculs, Tripathi et al. [110] soulignent que l'énergie d'activation selon l'axe [010] serait plus faible dans le cas de la diffusion des ions Na^+ que dans le cas de la diffusion des ions Li^+ dans la structure FePO_4 ($E_a = 0,55$ eV pour LiFePO_4 [Islam 2005]). Ces valeurs sont très proches de celles déterminées par Ong et al. [Ong 2011] bien que, dans leur cas, l'énergie d'activation de Li^+ est légèrement plus faible que celle de Na^+ au sein de FePO_4 .

Tripathi et al. [110] calculent cependant des énergies de défauts d'antisite Na/Fe plus faibles (0,86 eV) que celles des défauts d'antisite Li/Fe (1,13 eV) [20]. Cela suggère que les canaux de la structure olivine NaFePO_4 peuvent être facilement bloqués et conduirait ainsi à des capacités plus faibles que pour le matériau LiFePO_4 . Ce résultat est aussi cohérent avec la transformation de la phase NaFePO_4 olivine en phase NaFePO_4 maricite, plus stable à haute température.

La différence de rayon ionique entre les ions Na^+ (1,02 Å) et les ions Li^+ (0,76 Å) engendre également des contraintes au sein de la maille cristallographique. Au contraire du système de transition biphasée $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ dont la différence de volume de maille est de -6,6% [9], la différence de volume de

maille entre NaFePO_4 et FePO_4 est de -17,8% [112] induisant de fortes contraintes interfaciales. La formation de la phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ pourrait agir comme une phase "tampon" pour relaxer une partie des contraintes. La différence de volume de maille entre NaFePO_4 et $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ est seulement de -3,6% mais la différence de volume de maille entre $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et FePO_4 reste élevée (-13,7%).

Zhu et al. [129] ont comparé les valeurs de potentiels à l'équilibre des plateaux de transitions des systèmes $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ et $\text{NaFePO}_4/\text{FePO}_4$ (Tableau 1. 3) en utilisant un cyclage GITT pour se rapprocher des conditions thermodynamiques. L'hystérésis de potentiel entre les plateaux de charge et de décharge est liée à la différence entre les volumes de maille de composés définis NaFePO_4 ($V = 320,14 \text{ \AA}^3$), $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ ($V = 308,95 \text{ \AA}^3$), LiFePO_4 ($V = 291,02 \text{ \AA}^3$) et FePO_4 ($V = 271,70 \text{ \AA}^3$).

Tableau 1. 3 : Valeurs de potentiels d'équilibre pour les systèmes $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, $\text{NaFePO}_4/\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$; et hystérésis de potentiel entre la charge et la décharge reliés à la différence de volume de maille entre les composés définis [129].

	Potentiels d'équilibre pour le système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$	Potentiels pour le système $\text{NaFePO}_4/\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$	Potentiels pour le système $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$
Délithiation / Désodation (charge)	3,10 V vs. Na^+/Na	2,88 V vs. Na^+/Na (1 ^{er} plateau)	3,02 V vs. Na^+/Na (2 ^{ème} plateau)
Lithiation / Sodation (décharge)	3,07 V vs. Li^+/Li	2,86 V vs. Na^+/Na	2,86 V vs. Na^+/Na
Hystérésis de potentiel entre la charge et la décharge	30 mV	20 mV	160 mV
Ecart de volume de maille entre les composés définis	-6,6%	-3,6%	-13,7%

Ainsi, les contraintes proportionnelles à la différence de volume de maille entre deux composés définis, générées lors des transitions de phases, ont un impact sur les performances électrochimiques lors de l'insertion des ions Na^+ dans la phase olivine. Cet impact se traduit notamment au niveau de la différence de potentiel plus importante entre le deuxième plateau de charge et le plateau de décharge pour le système $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$ par rapport au système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ [110,129].

D'après Casas-Cabanas et al. [116], la différence entre les volumes de maille des phases NaFePO_4 et

FePO_4 expliquerait les différents mécanismes de transport cationique durant la charge et la décharge. En effet, lors de la charge, le passage de la phase entièrement sodée à la phase entièrement désodée ($\text{NaFePO}_4 \rightarrow \text{FePO}_4$) n'est pas énergétiquement favorable de par la diminution importante des volumes de maille (-17,8%). La phase NaFePO_4 se convertirait intégralement en $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ avant de se désoder complètement. Ce procédé n'est pas identique à la décharge ($\text{FePO}_4 \rightarrow \text{NaFePO}_4$) puisque le double plateau de potentiel n'a pas été observé. Casas-Cabanas et al. [116] ont cependant observé par DRX ex-situ la présence de la phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ au sein d'électrodes composites arrêtées à mi-décharge, même si le processus de transition de phase reste encore à clarifier. Cela est également en accord avec leurs précédents résultats aboutissant à l'obtention de la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ par insertion chimique. L'apparition de cette interphase comme intermédiaire est moins impactante pour le procédé de sodation, puisque la différence de volume de maille de la phase FePO_4 à la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ est déjà important (+13,48%). Casas-Cabanas et al. [116] supposent alors que le procédé de décharge s'effectue par la coexistence simultanée des trois phases FePO_4 , $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et NaFePO_4 .

En 2014, Galceran et al. [117,123] ont étudié le mécanisme de (dé)sodation électrochimique et les transitions de phases à la charge et à la décharge du système $\text{NaFePO}_4/\text{FePO}_4$ par diffraction des rayons X in situ (Figure 1. 29).

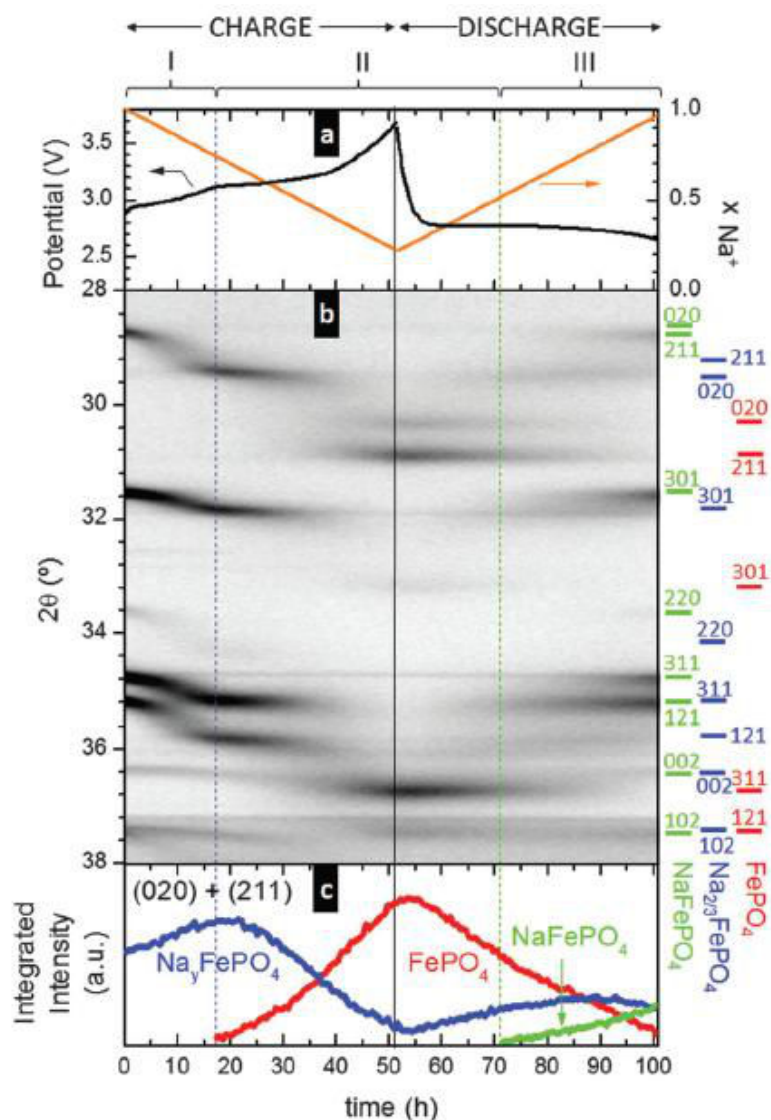


Figure 1. 29 : (a) Courbe électrochimique montrant le potentiel versus Na^+/Na en fonction du temps pour la charge et la décharge. (b) Diffractogramme DRX in situ correspondant au cycle électrochimique. Les raies des phases présentes sont indiquées en couleur sur la droite et le niveau de gris indique l'intensité des raies. (c) Sommes des intensités des raies (020) et (211) des phases présentes Na_yFePO_4 (bleu), FePO_4 (rouge) et NaFePO_4 (vert) en fonction de l'état de charge/décharge [117].

On peut observer la présence des différentes phases NaFePO_4 (vert), $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ (bleu) et FePO_4 (rouge). Durant la charge, la transformation de la phase NaFePO_4 en la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ (région I) donne lieu à un décalage progressif des raies de diffraction. Ce phénomène traduit la présence d'une solution solide Na_xFePO_4 vérifiant la loi de Végard. Cette observation confirme les précédents résultats obtenus par Lu et al. [120] lors de l'établissement du diagramme thermodynamique de la phase Na_xFePO_4 (Figure 1. 21). Une fois la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ pure obtenue, la phase FePO_4 apparaît simultanément et croît au détriment de la phase intermédiaire (région II). Ceci donne lieu au système

biphasé $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$ comme l'a montré Lu et al. [120].

Lors de la décharge, il est clairement observé que le mécanisme d'intercalation n'est pas le même qu'à la charge, comme l'a précédemment supposé Casas-Cabanas et al. [116]. La première partie de la décharge indique un mécanisme symétrique à celui de la deuxième partie de la charge, c'est à dire un système biphasé $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4\text{-FePO}_4$ (région II). La deuxième partie de la décharge donne lieu à la présence simultanée des trois phases NaFePO_4 , $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et FePO_4 en proportions variables (région III).

Les travaux de Lu et al. [120] ont permis d'observer une diminution continue des paramètres de mailles de la phase Na_xFePO_4 jusqu'à atteindre ceux de la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ (Figure 1. 30).

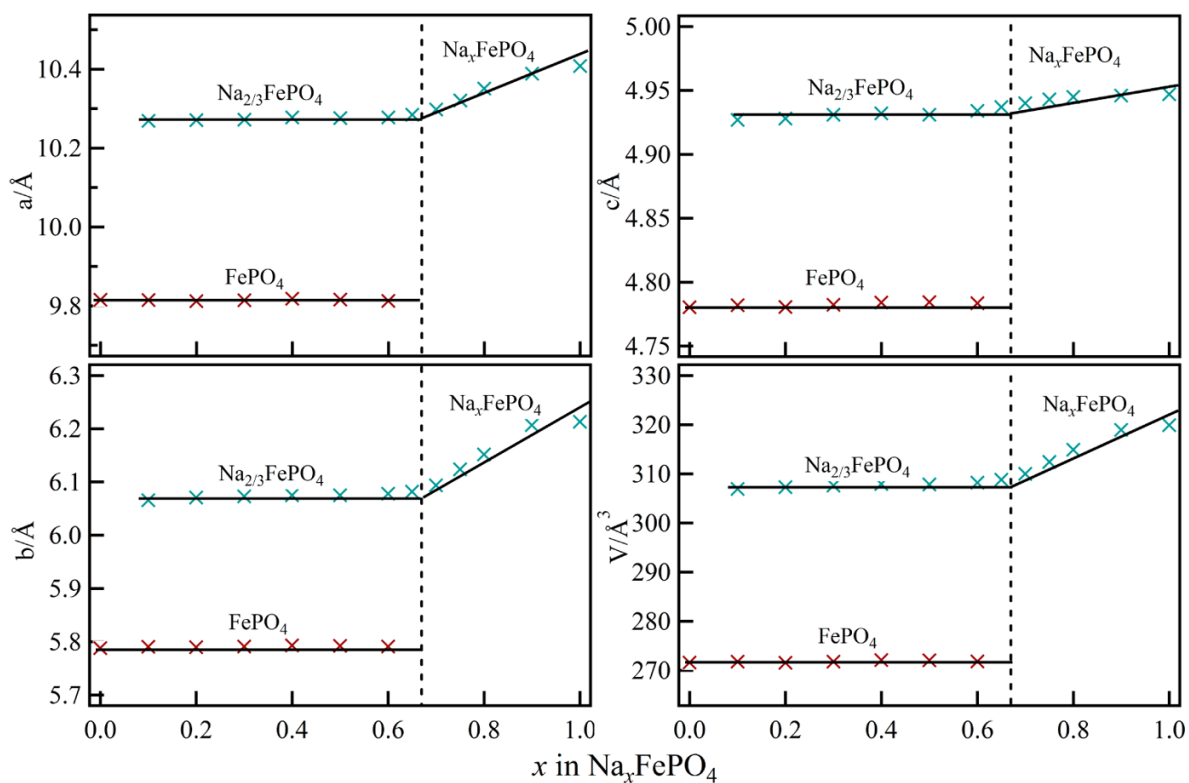


Figure 1. 30 : Evolution des paramètres de maille a , b et c et du volume en fonction de la proportion de sodium dans Na_xFePO_4 [120]. Les échantillons ont été obtenus par insertion chimique des ions Na^+ dans la phase FePO_4 . La rupture de pente à $x = 2/3$ indique la séparation entre le domaine biphasé $\text{FePO}_4 - \text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ où les paramètres sont constants ; et entre le domaine de solution solide Na_xFePO_4 pour $2/3 < x < 1$ où les paramètres évoluent linéairement.

Cependant, Galceran et al. [117] montrent que les paramètres de maille de la phase Na_xFePO_4 , observés par DRX in situ au cours du cyclage électrochimique, évoluent au sein des systèmes biphasés

et triphasé où ils sont censés être constants (Figure 1. 31).

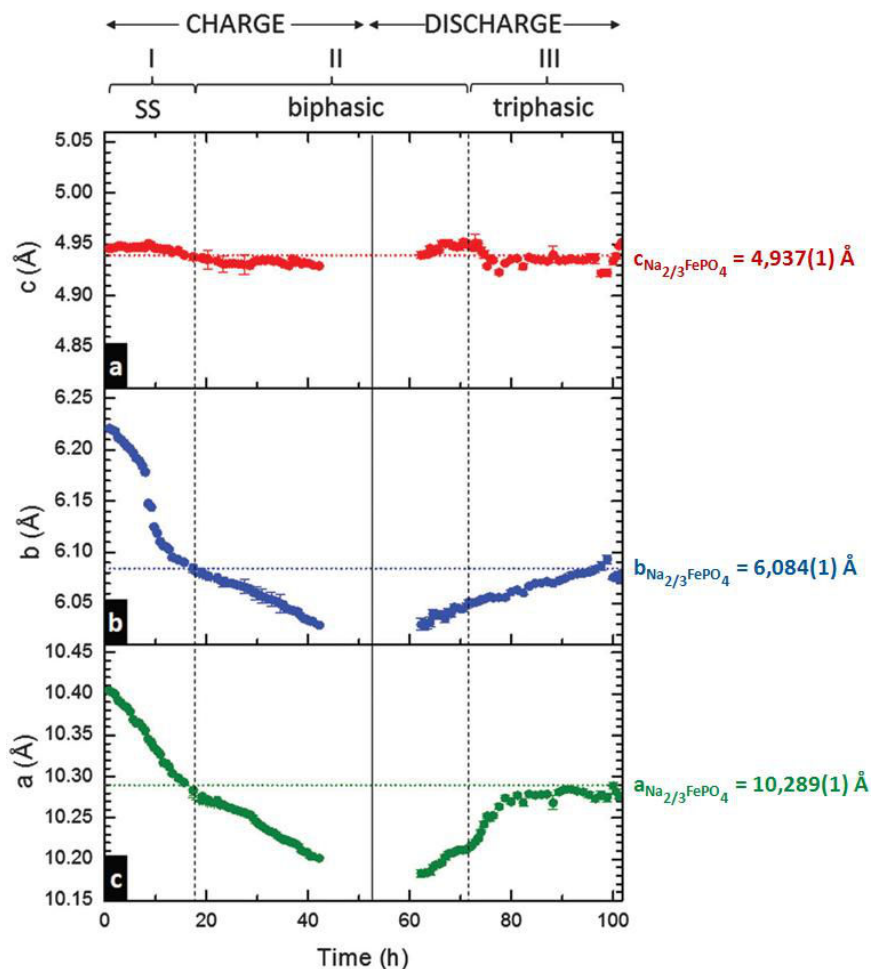


Figure 1. 31 : Evolution des paramètres de maille de la phase riche en sodium Na_xFePO_4 en fonction de l'état de charge/décharge [117]. Les lignes pointillées horizontales représentent les paramètres de maille de la phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ obtenue par insertion chimique des ions Na^+ [116]. La ligne pleine verticale indique la fin de la charge et les lignes pointillées verticales indiquent les limites des différentes régions I, II et III.

Les paramètres **a** et **b** évoluent de façon importante au sein de la région II, représentant le domaine biphasé $\text{FePO}_4/\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$. Ceci traduit des limites de solubilité très étendues entre les différentes phases de ce système et une interphase "diffuse" pour accommoder la différence importante entre les volumes de maille des phases pures.

Gaubicher et al. [124] ont également reporté des domaines de miscibilité étendus lors des transformations de phases au sein du système $\text{NaFePO}_4/\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$. Par DRX Synchrotron Operando, ils observent une variation de composition qui reflète le taux d'occupation des ions sodium ($\tau(\text{Na})$) au sein de "régions interdites du point de vue thermodynamique" pour des compositions

comprise entre $\tau(\text{Na}) = 0,05$ et $\tau(\text{Na}) = 2/3$. Cette constatation se traduit par une évolution des paramètres de maille de la phase riche en sodium Na_xFePO_4 au sein du domaine biphasé $\text{FePO}_4/\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$. Cette variation de composition en sodium, qui amène à des limites de solubilités plus étendues que dans le cas du système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, a l'avantage de relaxer les contraintes engendrées en réduisant l'écart important entre les volumes de mailles des composées définies.

I.2.2.2 Etude approfondie de la phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$

La littérature décrite précédemment a mis en lumière la présence de la phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ nettement visible lors de la charge électrochimique. Cette particularité du système $\text{NaFePO}_4/\text{FePO}_4$ se distingue du système biphasé de $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$.

Lors des premières caractérisations électrochimiques de la phase olivine NaFePO_4 , Moreau et al. [112] et Casas-Cabanas et al. [116] ont clairement identifié la présence de la phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$, avec l'observation des deux plateaux présents lors de la charge (désodation). Casas-Cabanas et al. [116] ont également étudié la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ obtenue par insertion chimique contrôlée des ions Na^+ . Ceci prouve alors que cette phase intermédiaire peut aussi être stabilisée lors du procédé de sodation.

Des travaux récents se sont intéressés de manière plus approfondie à l'existence de pics de sur-structure observés par DRX et à l'arrangement des lacunes de sodium au sein de cette phase [116,123,125].

Moreau et al. [112] ont attribué ces pics supplémentaires à une possible sur-structure correspondant à 5 fois la maille élémentaire dans la direction de l'axe [001]. Ceci semble indiquer un arrangement régulier des lacunes de sodium au sein de la phase intermédiaire. Casas-Cabanas et al. [116] ont confirmé la présence de pics de sur-structure mis en évidence par caractérisations structurales (DRX) et diffraction électronique. Au moins quatre schémas différents de sur-structure ont été déterminés avec comme point commun un paramètre \mathbf{b} trois fois plus grand que le paramètre \mathbf{b} de la maille élémentaire. Ces différentes sur-structures possibles résultent d'un arrangement des lacunes de Na^+ et de variations de composition au sein de la phase riche en sodium, liées à des limites de solubilités étendues [117,124]. Cependant, ces types de sur-structures révèlent des spots de diffractions supplémentaires selon les axes [100] et [010] (Figure 1. 32b-d) et non selon l'axe [001] comme le supposaient Moreau et al. [112].

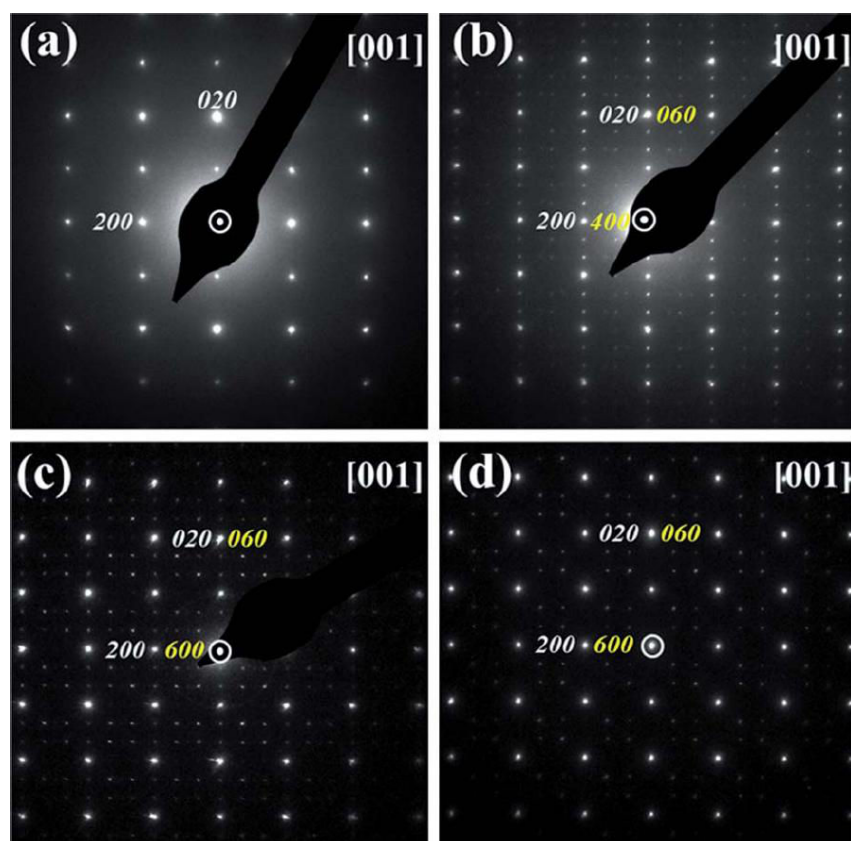


Figure 1. 32 : Clichés de diffraction (a) de la phase FePO_4 et (b-d) de la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ dans le plan (110) extraits des travaux de Casas-Cabans et al. [116]. Observation des sur-structures (b) $2a3bc$ et (c-d) $3a3bc$ où a, b et c sont les paramètres de la maille élémentaire.

Très récemment, cet arrangement des lacunes de sodium a clairement été identifié par Glaceran et al. [123] et par Boucher et al. [125]. Il est lié à un arrangement des charges des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

La phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$, préparée à partir d'un mélange stœchiométrique des phases FePO_4 et NaFePO_4 chauffé à 400°C suivi d'une trempe, a été analysée par DRX haute résolution et par microscopie électronique (HR-STEM et TEM) associée à la diffraction électronique [123]. Les clichés de diffraction électronique, selon l'axe cristallographique [001], mettent en avant les vecteurs d'onde \mathbf{q}_1 proportionnel à $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ et \mathbf{q}_2 proportionnel à $(-\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ (Figure 1. 33-a).

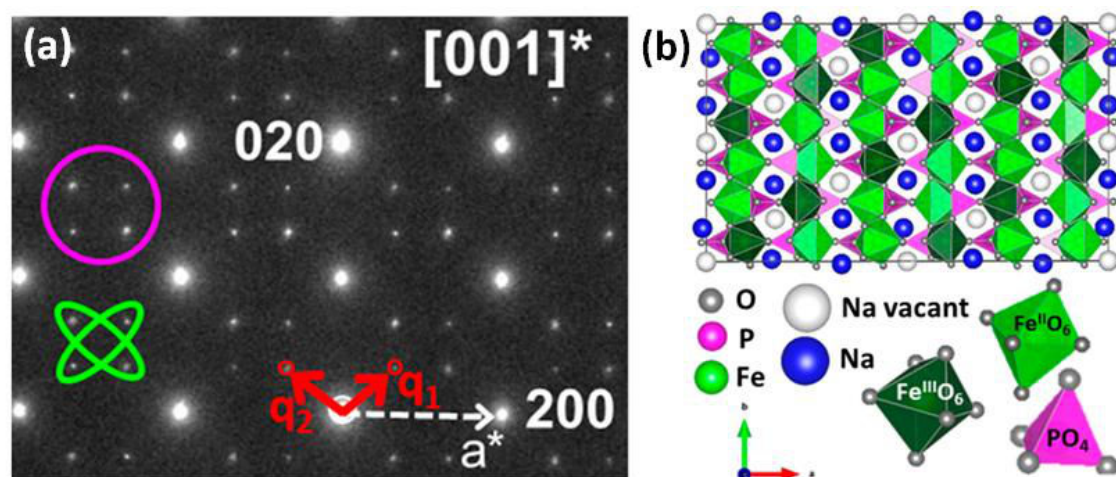


Figure 1. 33 : Travaux de Galceran et al. [123] sur la structure de la phase intermédiaire $Na_{2/3}FePO_4$. (a) Mise en évidence de la structure 3a3bc et des vecteurs d'onde q_1 et q_2 par le cliché de diffraction électronique dans le plan (110). (b) Schéma de la structure cristallographique modélisée à partir des liaisons de valence (BVS), incluant les lacunes de sodium et les ions Fe II et Fe III.

Ces deux vecteurs d'onde indiquent que la structure peut être indexée dans une maille élémentaire de paramètres 3a3bc, en accord avec les travaux de Casas-Cabanas et al. [116]. En réalité, la maille de cette sur-structure peut être décrite dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/a$, qui est apparenté au groupe d'espace $Pnma$, avec les paramètres de maille $a = 30,831(1) \text{ \AA}$, $b = 18,236(1) \text{ \AA}$, $c = 4,938(1) \text{ \AA}$ et $\gamma = 89,764(1)^\circ$. Des lacunes de sodium apparaissent tous les 3 sites (4a), habituellement occupés par les ions Na^+ , et sont compensées en charge par un atome de fer de valence 3. Ces lacunes ont été mises en évidence grâce au détecteur annulaire en champ sombre et au grand angle (High Angle Annular Dark Field _ HAADF) du microscope électronique en transmission. La phase $Na_{2/3}FePO_4$, décrite dans le groupe d'espace $P2_1/a$, est ainsi constituée d'un arrangement régulier de deux atomes de sodium et d'une lacune de sodium en site 4a. Elle est également constituée d'un arrangement régulier de deux atomes de fer de valence 2 en site 4c, à proximité des atomes de sodium, et d'un atome de fer de valence 3, à proximité de la lacune de sodium (Figure 1. 33-b).

Cet arrangement cristallographique de la sur-structure observée pour la phase $Na_{2/3}FePO_4$ a été confirmé par les travaux de Boucher et al. [125]. L'association des techniques de microscopie électronique en transmission (TEM), de diffraction des rayons X synchrotron et de spectroscopie Mössbauer avec les méthodes de calculs ab initio, leur ont permis de décrire intégralement la structure des phases intermédiaires $A_{2/3}FePO_4$ ($A = Na, Li$). En accord avec les travaux de Galceran et al. [123], la structure de $Na_{2/3}FePO_4$, obtenue par insertion électrochimique contrôlée, présente une sur-structure cristallisant dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ (Figure 1. 34).

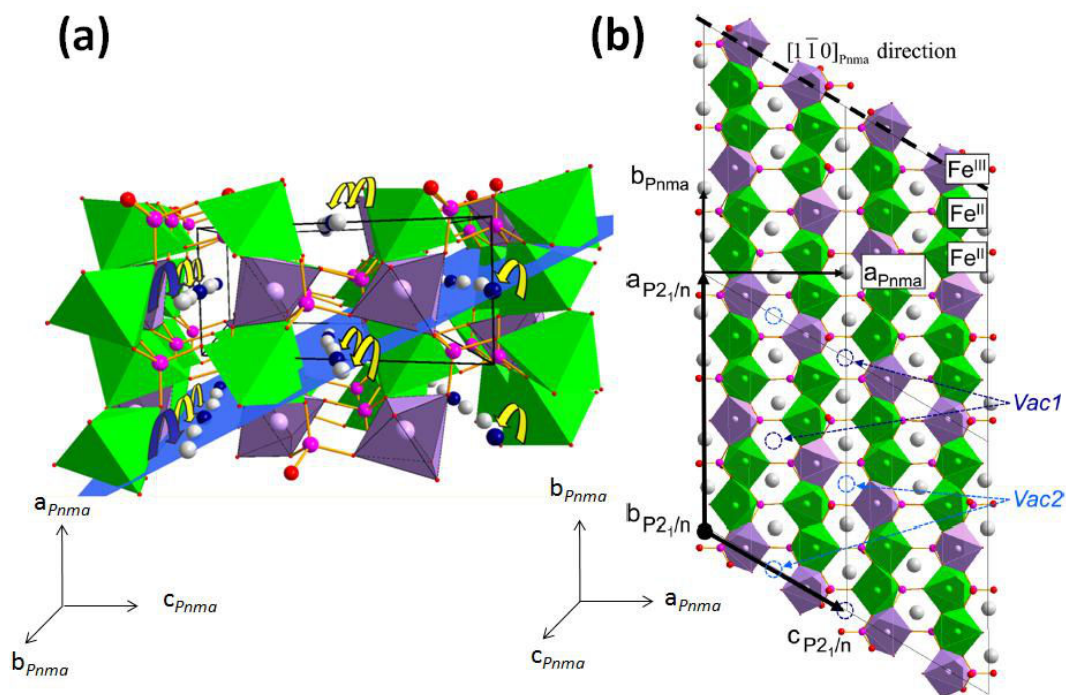


Figure 1. 34 : Structure de la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ dans les groupes d'espace Pnma et $\text{P2}_1/\text{n}$ (a) observée dans le plan (101) et (b) dans le plan (110) [125]. Les atomes d'oxygène sont illustrés en rouge et les atomes de phosphore en rose, formant les tétraèdres PO_4 . Les octaèdres FeO_6 sont représentés en vert pour Fe II et en violet pour Fe III. Les atomes de sodium en gris clair sont situés dans les canaux le long de la direction $a_{\text{P21/n}}$. Les lacunes de sodium sont représentées par des cercles pointillés bleus.

La Figure 1. 34-a met en évidence un plan dense $(101)_{\text{Pnma}}$ dans lequel les atomes et les lacunes de sodium sont ordonnés, de même que les atomes de fer de valence 2 et 3. Selon Boucher et al. [Boucher 2014], le rôle de ce plan dense serait de favoriser l'intercalation des ions Na^+ au sein des canaux cationiques, tout en permettant une certaine relaxation de contraintes dues à la différence de paramètres de maille entre les phases extrêmes NaFePO_4 et FePO_4 . Deux ions Na^+ s'intercaleraient simultanément pour 3 sites 4a le long de l'axe $[010]_{\text{Pnma}}$, mais également le long de l'axe $[100]_{\text{Pnma}}$ par remplissage coopératif suivant les plans $(100)_{\text{Pnma}}$. Pour optimiser les matériaux d'électrode positive de structure olivine et obtenir de bonnes performances à régimes élevés, il est donc préférable d'architecturer les particules avec une large surface de contact selon le plan $(101)_{\text{Pnma}}$.

La compréhension de la sur-structure a3bc a permis de mettre en évidence l'existence d'une phase intermédiaire $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$ analogue à $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$. Les calculs d'énergie de formation et de potentiel électrochimique ont montré que la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ est stable alors que la phase $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$ est métastable. Ces résultats remettent alors en question la transition de phase du premier ordre entre les phases LiFePO_4 et FePO_4 , tout comme les modèles de Malik et al. [90] et de Bai et al. [92] basé sur le passage d'une phase à l'autre via une solution solide à l'état dynamique.

I.3 Synthèse bibliographique et objectifs du travail de thèse

Comme il a été mis en évidence au cours de cette étude bibliographique, la cinétique et les mécanismes d'insertion et de désinsertion des ions Li^+ au sein de la phase olivine FePO_4 sont toujours sujet à débat, malgré une littérature extrêmement abondante.

Il est important de noter qu'une distinction est à faire entre les études menées sur des électrodes composites, mettant en jeu des effets collectifs, et le comportement d'une particule isolée, comme observé dans le cadre de la délithiation chimique. Ainsi, les mesures électrochimiques, réalisées dans des conditions de cyclage lent, ont reporté un mécanisme de délithiation type "Domino-Cascade" après relaxation du matériau ; alors que les récentes mesures *in situ* et *operando* réalisées à régimes élevés mettent en évidence la transition de la phase lithiée à la phase délithiée via une solution solide métastable. Cette solution solide, pouvant être totale, conduit généralement à la séparation des phases pures LiFePO_4 et FePO_4 après relaxation du matériau, en accord avec le système biphasé observé à l'équilibre. Dans le cas de la délithiation chimique où il n'existe pas d'interconnexion entre les différentes particules, le mécanisme de transition de phase conduit d'avantage à un système biphasé de type "Cœur Coquille" où la phase délithiée a été observée au cœur de la particule. Que ce soit dans le cas de la délithiation chimique ou électrochimique, la présence de domaines de solution solide de composition proche des phases extrêmes a été démontrée. L'étendu de ces domaines monophasés dépend des conditions de délithiation, mais également de la taille des particules.

Enfin, beaucoup moins d'études ont été réalisées sur les mécanismes d'insertion et de désinsertion des ions Na^+ au sein de la phase FePO_4 . En effet, la structure de la phase olivine NaFePO_4 n'a été reportée pour la première fois qu'en 2010. Le rayon de l'ion Na^+ supérieur à celui de l'ion Li^+ générant des contraintes de structure plus élevées, le mécanisme de transition de la phase NaFePO_4 n'est pas équivalent à celui de LiFePO_4 . Deux plateaux de potentiel ont été observés au cours de la charge avec la présence d'un composé intermédiaire stable $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$. L'existence de ce composé défini remet alors en question le mécanisme de transition du système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. De plus, en réponse à ces contraintes, une partie du mécanisme de (dé)sodation semble s'effectuer par l'intermédiaire d'une solution solide. Cependant, aucun mécanisme de transition s'effectuant totalement via une solution solide n'a pour le moment été reporté en fonction de la taille de particule ou des conditions de cyclage.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'attache à amener de nouveaux éléments sur les mécanismes de (dé)lithiation et de (dé)sodation de la phase olivine FePO_4 avec l'étude de matériaux de différentes morphologies. Le Chapitre II présente ainsi les méthodes de synthèses et les caractérisations morphologiques et structurales des matériaux LiFePO_4 .

I.4 Références bibliographiques

- [1] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. J. Electrochem. Soc. **1997**, 144, 1188.
- [2] Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. Chem. Mater. **2010**, 22, 691.
- [3] Zhang, W. J. J. Power Sources **2011**, 196, 2962.
- [4] Masquelier, C.; Croguennec, L. Chem. Rev. **2013**, 113, 6552.
- [5] Malik, R.; Abdellahi, A.; Ceder, G. J. Electrochem. Soc. **2013**, 160(5), A3179.
- [6] Zaghib, K. et al. J. Power Sources **2013**, 232, 357.
- [7] Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Mater. Res. Bull. **1980**, 15, 783.
- [8] Bang, H.J.; Joachin, H.; Yang, H.; Amine, K.; Prakash, J. J. Electrochem. Soc. **2006**, 153, A73.
- [9] Andersson, A. S.; Kalska, B.; Häggström, L.; Thomas, J. O. Solid State Ionics **2000**, 130, 41.
- [10] Robert, D. Etude multi-échelle des mécanismes de délithiation et de dégradation d'électrodes à base de LiFePO_4 et de Silicium pour accumulateur Li-ion ; Université de Grenoble, **2013**.
- [11] Reimers, J. N.; Dahn, J. R. J. Electrochem. Soc. **1992**, 139, 2091.
- [12] Amatucci, G. G.; Tarascon, J. M.; Klein, L. C. J. Electrochem. Soc. **1996**, 143, 1114.
- [13] Yang, X. Q.; Sun, X.; McBreen, J. Electrochem. Commun. **2000**, 2, 100.
- [14] Rousse, G.; Rodriguez-Carvajal, J.; Patoux, S.; Masquelier, C. Chem. Mater. **2003**, 15, 4082.
- [15] Srinivasan, V. and Newman, J. J. Electrochem. Soc. **2004**, 151, A1517.
- [16] Yamada, A.; Koizumi, H.; Sonoyama, N.; Kanno, R. Electrochem. Solid-State Lett. **2005**, 8, A409.
- [17] Liu, H. et al. Science **2014**, 344(6191), 1252817.
- [18] Zhang, X. et al. Nano Lett. **2014**, 14, 2279.
- [19] Morgan, D.; Van der Ven, A.; Ceder, G. Electrochem. Solid-State Lett. **2004**, 7, A30.
- [20] Islam, M. S.; Driscoll, D. J.; Fisher, C. A. J.; Slater, P. R. Chem. Mater. **2005**, 17, 5085.
- [21] Nishimura, S. et al. Nat. Mater. **2008**, 7, 707.
- [22] Prosini, P.; Lisi, M.; Zane, D.; Pasquali, M. Solid State Ionics **2002**, 148, 45.
- [23] Fisher, C. A. J.; Hart Prieto, V. M.; Islam, M. S. Chem. Mater. **2008**, 20, 5907.
- [24] Malik, R.; Burch, D.; Bazant, M.; Ceder, G. Nano Lett. **2010**, 10, 4123.
- [25] Chung, S.-Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y.-M. Nat. Mater. **2002**, 1, 123.
- [26] Delacourt, C. et al. J. Electrochem. Soc. **2005**, 152, A913.

- [27] Takahashi, Y.; Kijima, N.; Tokiwa, K.; Watanabe, T.; Akimoto, J. *J. Phys. Condens Mat.* **2007**, 19, 436202.
- [28] Zhuang, Q.; Wei, T.; Du, L.; Cui, Y.; Fang, L.; Sun, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 8614.
- [29] Maxisch, T.; Zhou, F.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 104301.
- [30] Ellis, B.; Perry, L. K.; Ryan, D. H.; Nazar, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11416.
- [31] Zaghib, K.; Mauger, A.; Goodenough, J. B.; Gendron, F.; Julien, C. M. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3740.
- [32] Mauger, A.; Zaghib, K.; Gendron, F.; Julien, C. M. *Ionics* **2008**, 14, 209.
- [33] Delacourt, C. Apport de la chimie des solutions à la préparation de phosphates de métaux de transition : Influence de la structure et de la morphologie sur le comportement électrochimique dans les accumulateurs au lithium ; Université de Picardie Jules Verne, **2005**.
- [34] Ravet, N. et al. *J. Power Sources* **2001**, 97–98, 503.
- [35] Huang, H.; Yin, S.-C.; Nazar, L. F. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4, A170.
- [36] Yang, S.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. *Electrochem. Commun.* **2001**, 3, 505.
- [37] Chen, Z.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A1184.
- [38] Franger, S.; Le Cras, F.; Bourbon, C.; Rouault, H. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, 5, A231.
- [39] Franger, S.; Le Cras, F.; Bourbon, C.; Rouault, H. *J. Power Sources* **2003**, 119–121, 252.
- [40] Franger, S.; Bourbon, C.; Cras, F. L. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A1024.
- [41] Wang, J.; Sun, X.; *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 5163.
- [42] Delacourt, C.; Poizot, P.; Levasseur, S.; Masquelier, C. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9(7), A352.
- [43] Julien, C. M.; Mauger, A.; Zaghib, K. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 9955.
- [44] Zhang, W.-J. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, A1040.
- [45] Gaberscek, M.; Dominko, R. and Jamnik, J. *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9, 2778.
- [46] Gaberscek, M.; Küzma, M. and Jamnik, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 1815.
- [47] Li, H.; Zhou, H. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1201.
- [48] Herle, P. S.; Ellis, B.; Coombs, N. Nazar, L. F. *Nat. Mater.* **2004**, 3, 147.
- [49] Andersson, A.; Thomas, J. *J. Power Sources* **2001**, 97–98, 498.
- [50] Srinivasan, V. and Newman, J. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, A110.
- [51] Prosini, P. P. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A1925.
- [52] Chen, G.; Song, X.; Richardson, T. J. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, A295.

- [53] Laffont, L. et al. Chem. Mater. **2006**, 18, 5520.
- [54] Delacourt, C.; Poizot, P.; Masquelier, C. Crystalline nanometric LiFePO_4 , **2008**, **WO/2007/000251**.
- [55] Delmas, C.; Maccario, M.; Croguennec, L.; Le Cras, F.; Weill, F. Nat. Mater. **2008**, 7, 665.
- [56] Maccario, M. Caractérisation de nanomatériaux C-LiFePO_4 optimisés pour matériaux *d'électrode positive* pour batteries lithium - ion. Détermination du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium à partir de ces matériaux ; Université de Bordeaux 1, **2007**.
- [57] Brunetti, G. et al., Chem. Mater., **2011**, 23, 4515.
- [58] Robert, D. et al., ACS Nano, **2014**, 7(12), 10887.
- [59] Ramana, C. V.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C. M.; Zaghbi, K. J. Power Sources, **2009**, 187, 555.
- [60] Weichert, K. et al., J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134, 2988.
- [61] Wagemaker, M.; Mulder, F. M.; Van der Ven, A. Adv. Mater. **2009**, 21, 2703.
- [62] Van der Ven, A.; Garikipati, K.; Kim, S.; Wagemaker, M. J. Electrochem. Soc. **2009**, 156, A949.
- [63] Wagemaker, M.; Mulder, F. M. Acc. Chem. Res. **2012**, 45(5), 1206.
- [64] Bazant, M. Z. Acc. Chem. Res. **2013**, 46(5), 1144.
- [65] Dreyer, W.; Jamnik, J.; Gohlke, C.; Huth, R.; Moškon, J.; Gaberšček, M. Nat. Mater. **2010**, 9, 448.
- [66] Matsui, H.; Nakamura, T.; Kobayashi, Y.; Tabuchi, M.; Yamada, Y. J. Power Sources, **2010**, 195, 6879.
- [67] Johnson, W.; Mehl, R. Trans. AIME **1939**, 135, 416.
- [68] Avrami, M. J. Chem. Phys., **1939**, 7, 1103.
- [69] Avrami, M. J. Chem. Phys. **1940**, 8, 212.
- [70] Allen, J. L.; Jow, T. R.; Wolfenstine, J. Chem. Mater., **2007**, 19, 2108.
- [71] Allen, J. L.; Jow, T. R.; Wolfenstine, J. Solid State Electrochem., **2008**, 12, 1031.
- [72] Allen, J. L.; Jow, T. R.; Wolfenstine, J. Chem. Mater., **2012**, 24, 1400.
- [73] Kuss, C.; Carmant-Dérival, M.; Trinh, N. D.; Liang, G.; Schougaard, S.B. J. Phys. Chem. C, **2014**, 118, 19524.
- [74] Lepage, D.; Sobh, F.; Kuss, C.; Liang, G.; Schougaard, S. B. J. Power Sources **2014**, 256, 61.
- [75] Kuss, C.; Lepage, D.; Liang, G.; Schougaard, S. B. Chem. Sci. **2013**, 4, 4223.

- [76] Oyama, G.; Yamada, Y.; Natsui, R.-I.; Nishimura, S.-I.; Yamada, A. J. Phys. Chem. C, **2012**, 116, 7306.
- [77] Yamada, A.; Chung, S.; Hinokuma, K. J. Electrochem. Soc., 2001, **148**, A224.
- [78] Yamada, A. et al., Nat. Mater., **2006**, 5, 357.
- [79] Delacourt, C.; Poizot, P.; Tarascon, J.-M.; Masquelier, C. Nat. Mater. **2005**, 4, 254.
- [80] Dodd, J. L.; Yazami, R.; Fultz, B. Electrochem. Solid-State Lett. **2006**, 9, A151.
- [81] Zhou, F.; Maxisch, T.; Ceder, G. Phys. Rev. Lett., **2006**, 97, 155704.
- [82] Chen, G.; Song, X.; Richardson, T. J. J. Electrochem. Soc., **2007**, 154, A627.
- [83] Zhou, F.; Marianetti, C.; Cococcioni, M.; Morgan, D.; Ceder, G. Phys. Rev. B, **2004**, 69, 201101.
- [84] Kobayashi, G. et al. Adv. Funct. Mater. **2009**, 19, 395.
- [85] Meethong, N.; Huang, H.-Y. S.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. Electrochem. Solid-State Lett. **2007**, 10, A134.
- [86] Meethong, N.; Kao, Y. H.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M., Chem.Mater. **2010**, 22, 1088.
- [87] Gibot, P. et al., Nat. Mater., **2008**, 7, 741.
- [88] Amisse, R.; Hamelet, S.; Hanzel, D. ; Courty, M. ; Dominko, R. ; Masquelier, C. J. Electrochem. Soc., **2013**, 160(9), A1446.
- [89] Amisse, R. On the role of structural defects within $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) *positive electrode* materials for Li-batteries; Université de Picardie Jules Verne, **2014**.
- [90] Malik, R.; Zhou, F.; Ceder, G. Nat. Mater., **2011**, 10, 587.
- [91] Burch, D.; Bazant, M. Z. Nano Lett. **2009**, 9(11), 3795.
- [92] Bai, P.; Cogswell, D. A. and Bazant, M. Z. Nano Lett., **2011**, 11, 4890.
- [93] Meethong, N.; Huang, H.-Y., Speakman, S. A. Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. Adv. Funct. Mater. **2007**, 17, 1115.
- [94] Wagemaker, M. et al. J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 10222.
- [95] Gu, L. et al., J. Am. Chem. Soc., **2011**, 133, 4661.
- [96] Suo, L. et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **2012**, 14, 5363.
- [97] Meethong, N. et al. Chem. Mater. **2008**, 20, 6189.
- [98] Leriche, J. B. et al. J. Electrochem. Soc. **2010**, 157, A606.
- [99] Ouvrard, G. et al. J. Power Sources **2013**, 229, 16.
- [100] Liu, J.; Kunz, M.; Chen, K.; Tamura, N.; Richardson, T. J. J. Phys. Chem. Lett. **2010**, 1, 2120.
- [101] Orikasa, Y. et al. Chem. Mater. **2013**, 25, 1032.

- [102] Orikasa, Y. et al. J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 5497.
- [103] Ellis, B. L.; Nazar, L. F. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **2012**, 16,168.
- [104] Palomares, V. et al. Energy Environ. Sci., **2012**, 5(3), 5884.
- [105] Yabuuchi, N.; Kubota,K.; Dahbi, M.; Komaba, S. Chem. Rev. **2014**, 114, 11636.
- [106] Paque-Ledent, M.T. Rev. Chim. Miner. **1973**, 10, 785.
- [107] Le Page, Y.; Donnay, G. Can. Mineral. **1997**, 15, 518.
- [108] Bridson, J.N.; Quinlan, S.E.; Tremaine, P.R. Chem. Mater. **1998**, 10, 763.
- [109] Tremaine, P.R.; Xiao, C. J. Chem. Thermodyn. **1999**, 31, 1307.
- [110] Tripathi, R.; Wood, S. M.; Islam, M. S.; Nazar, L. F. Energy Environ. Sci., **2013**, 6, 2257.
- [111] Ong, S. P.; Chevrier, V. L.; Hautier, G.; Jain, A.; Moore, C.; Kim, S.; Ma X.; Ceder, G. Energy Environ. Sci., **2011**, 4, 3680.
- [112] Moreau, P.; Guyomard, D.; Gaubicher, J.; Boucher, F. Chem. Mater. **2010**, 22, 4126.
- [113] Zaghib, K.; Trottier, J.; Hovington, P.; Brochu, F.; Guerfi, A.; Mauger, A.; Julien, C. M. J. Power Sources **2011**, 196, 9612.
- [114] Oh, S.-M.; Myung, S.-T.; Hassoun, J.; Scrosati, B.; Sun, Y.-K. Electrochem. Commun. **2012**, 22, 149.
- [115] Lee, K. T.; Ramesh, T. N.; Nan, F.; Botton, G.; Nazar, L. F. Chem. Mater. **2011**, 23, 3593.
- [116] Casas-Cabanas, et al. Mater. Chem. **2012**, 22, 17421.
- [117] Galceran, M. et al. Phys. Chem. Chem. Phys. **2014**, 16, 8837.
- [118] Sun, A. et al. Materials Science and Engineering B. **2012**, 177, 1729.
- [119] Jain, A.; Hautier, G.; Ong, S.; Moore, C.; Fischer, C.; Persson K.; Ceder, G. Phys. Rev. B **2011**, 84(4), 045115.
- [120] Lu, J.; Chung, S. C.; Nishimura, S.; Oyama, G.; Yamada, A. Chem. Mater. **2013**, 25, 4557.
- [121] Kresse, G. and Furthmuller, J. Phys. Rev. B: Condens. Matter, **1996**, 54, 11169.
- [122] Perdew, J. P.; Ernzerhof, M. and Burke, K. J. Chem. Phys. **1996**, 105, 9982.
- [123] Galceran, M. et al. Chem. Mater. **2014**, 26(10), 3289.
- [124] Gaubicher, J. et al. Electrochem. Commun. **2014**, 38, 104.
- [125] Boucher, F.; Gaubicher, J.; Cuisinier, M.; Guyomard, D.; Moreau, P. J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 9144.
- [126] Islam, M. S.; Fisher, C. A. J Chem. Soc. Rev., **2014**, 43, 185
- [127] Jonsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W. Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase

Simulations - Proceedings of the International School of Physics; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, **1998**; pp 385.

- [128] Mills, G.; Jonsson, H. Phys. Rev. Lett. **1994**, 72, 1124.
- [129] Zhu, Y.; Xu, Y.; Liu, Y.; Luo, C.; Wang, C. Nanoscale **2013**, 5, 780.
- [130] Dick, B. G.; Overhauser, A. W. Phys. Rev. **1958**, 112, 90.

Chapitre II. Synthèse de LiFePO_4

CHAPITRE II. SYNTHESE DE LiFePO_4	75
II.1 INTRODUCTION	77
II.2 PROTOCOLES DE SYNTHESE	82
II.2.1 Synthèse hydrothermale	82
II.2.2 Synthèse par précipitation	83
II.2.3 Nomenclature des échantillons de LiFePO_4	85
II.3 CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES ET STRUCTURALES DES POUDRES	86
II.3.1 Morphologie des poudres de LiFePO_4	86
II.3.2 Analyses structurales	96
II.4 RESUME ET CONCLUSIONS	106
II.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	107

II.1 Introduction

La première méthode utilisée pour synthétiser la phase LiFePO_4 , et la plus conventionnelle, est la synthèse par voie solide (ou céramique) [1,2]. Cette méthode a l'avantage d'être simple à mettre en place puisqu'elle consiste en une succession de broyages et de recuits effectués principalement à hautes températures. Tout d'abord, les précurseurs sont décomposés autour de 300°C pour évacuer les espèces volatiles. Puis, après broyage, la phase désirée est obtenue par calcination à des températures de 400°C à 800°C avec des paliers de 10 h à 24 h [3]. Les précurseurs communément utilisés sont LiF , Li_2CO_3 , $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou CH_3COOLi pour l'apport de lithium ; $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ou $\text{FePO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ pour l'apport de fer ; et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ ou H_3PO_4 pour l'apport de phosphore [4].

Cependant, cette méthode présente plusieurs inconvénients : il est difficile d'obtenir des phases pures étant donné que la stœchiométrie des précurseurs doit être parfaitement respectée. De plus, les traitements thermiques, nécessitant des températures relativement élevées, augmentent considérablement la coalescence des particules et donc leur taille.

Le matériau LiFePO_4 étant un mauvais conducteur électronique, il est nécessaire de faciliter la mobilité électronique en réduisant la taille des particules. Pour cela, un abaissement de la température de synthèse permet non seulement de gagner en coût de procédé, mais également d'obtenir des poudres fortement divisées. Yamada et al. [5] sont parvenus à synthétiser par voie solide le composé LiFePO_4 cristallisé à 550°C présentant de très bonnes performances électrochimiques (162 mA.h/g équivalent à 95% de la capacité théorique du matériau LiFePO_4). Cependant, d'autres méthodes de réactions en solution à plus basse température ont ensuite été adoptées pour optimiser la microstructure des matériaux.

Les méthodes de synthèse par voie liquide, ou dites de "chimie douce", ont notamment un avantage incontestable sur l'homogénéité des mélange de précurseurs et le contrôle de la morphologie des particules obtenues. Parmi les différentes méthodes de synthèse de LiFePO_4 , nous pouvons citer de manière non exhaustive les procédés par voie sol-gel, par voie hydrothermale ou solvothermale, par précipitation directe ou co-précipitation. Bien d'autres méthodes de synthèses peuvent être utilisées pour optimiser la microstructure des matériaux d'électrodes positives [3,4,6]. Ces méthodes réalisées à basse température conduisent à l'obtention de la phase désirée en contrôlant les étapes de nucléation, croissance et vieillissement du précipité [7]. Les précurseurs sont généralement introduits dans un milieu réactionnel aqueux ou organo-aqueux, promouvant un aspect "écologique" de la synthèse. Le principal atout de ces méthodes réside dans l'obtention de particules de forme et de taille définies par le contrôle des paramètres de pH, de proportion et de concentration des réactifs et de température, etc. La température de réaction n'excède généralement pas 250°C .

Seules les méthodes par voie hydrothermale et par précipitation ayant servi à la synthèse des phases LiFePO_4 à l'étude, sont détaillées ci-après.

La méthode hydrothermale est une technique de synthèse largement exploitée pour les matériaux inorganiques dont les matériaux d'électrode positive. Le principe est d'obtenir des phases cristallisées à relativement basse température (170°C - 200°C) par déplacement de l'équilibre de solubilité des précurseurs en jouant sur les conditions de température et de pression [8]. Il faut noter que de nombreux paramètres ont une influence sur le(s) produit(s) obtenu(s) :

- la nature des réactifs de départ,
- la stoechiométrie et la concentration des réactifs,
- la température de réaction (palier hydrothermal),
- le temps de réaction,
- la nature et le volume du solvant utilisé,
- la pression (généralement définie via la température de palier et le volume de soluté).

La synthèse de LiFePO_4 par voie hydrothermale a été reportée pour la première fois par Yang et al. [9]. A partir des précurseurs $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et H_3PO_4 , des plaquettes de pur LiFePO_4 , en forme de losange de grande diagonale mesurant environ $3\text{ }\mu\text{m}$, ont été obtenues grâce à l'ajustement du pH de départ autour de 7. Par la suite, de nombreux travaux ont été réalisés à partir de ce protocole, en ajustant un ou plusieurs des paramètres influant cités précédemment [10-14]. Cependant, la température et la durée du palier hydrothermal possèdent une forte influence sur la phase obtenue, notamment sur la proportion de défauts d'antisite Li-Fe, responsables du blocage des tunnels cationiques. Pour une synthèse hydrothermale effectuée à 120°C pendant 5h, Yang et al. [15] ont observé la présence de 7% d'atomes de fer en sites de lithium, amenant à un volume de maille plus élevé ($294,37\text{ }\text{\AA}^3$ au lieu de $291,02\text{ }\text{\AA}^3$ obtenu après synthèse par voie solide [2]). D'après Chen et al. [10], il est possible d'éliminer ce désordre atomique en augmentant la température du palier hydrothermal au-dessus de 175°C et ainsi obtenir des paramètres de maille correspondants à la phase synthétisée à haute température. De plus, Dokko et al. [12] ont montré que la pureté et la microstructure de la phase désirée sont très sensibles à la plage de pH utilisée, ainsi qu'à la concentration et à la proportion relative des précurseurs. Il est possible d'obtenir le matériau LiFePO_4 sous forme d'aiguilles pour un pH acide, sous forme de plaquettes pour un pH neutre, et de morphologie disparate pour un pH basique.

Ainsi, ce mode de synthèse a l'avantage de produire des particules bien cristallisées de l'ordre du micromètre de manière relativement simple. Cependant, les conditions de synthèse doivent être finement ajustées pour optimiser la pureté et la morphologie du matériau et éviter la présence de

défauts structuraux pouvant altérer la conductivité ionique.

Une autre méthode de synthèse permettant d'obtenir une microstructure optimisée du matériau LiFePO_4 est la synthèse par précipitation. Des travaux préliminaires, réalisés par Arnold et al. [16], présentent l'obtention de particules de LiFePO_4 cristallisées et micrométriques par co-précipitation d'un mélange de phosphate de Fe II et de phosphate de lithium en solution aqueuse, suivie d'un recuit sous argon. Cette méthode de synthèse a également été mise au point par Delacourt et al. [17,18] dans des conditions de pression atmosphérique contrairement à la méthode hydrothermale. Dans les travaux de Delacourt, la phase désirée est obtenue par précipitation directe des précurseurs à basse température sans formation de composés intermédiaires tels que les phosphates de fer ou de lithium. La précipitation directe ne nécessite donc pas en théorie de recuit pour obtenir la phase désirée.

L'obtention de la phase LiFePO_4 par précipitation répond à des critères de solubilité bien spécifiques. C. Delacourt a réalisé une approche thermodynamique au cours de sa thèse [7] et a établi la gamme de pH adéquate à la formation de la phase LiFePO_4 pure. Les diagrammes présentés en Figure 2. 1 montrent la répartition des espèces solides et les solubilités du phosphate et du Fe II en fonction du pH de la solution.

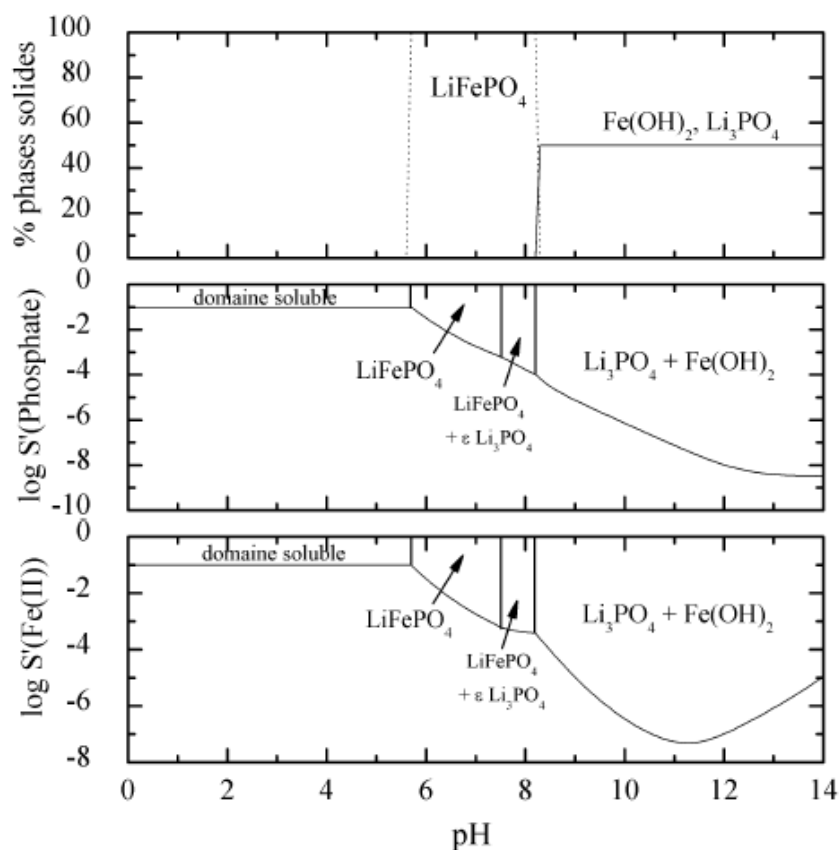


Figure 2. 1 : Diagrammes de répartition des espèces solides (haut), solubilités du phosphate (milieu) et du Fe II (bas) en fonction du pH [7].

A l'aide de cette étude thermodynamique, les paramètres permettant l'obtention de la phase de LiFePO_4 pure par précipitation sont les suivants [18]:

- Le pH doit être compris entre 6 et 8 et préférentiellement entre 7 et 7,5.
- La température de la solution doit être supérieure à 105°C et préférentiellement entre 108°C et 110°C .

Si le pH n'est pas suffisamment élevé, les espèces restent alors solubles et la synthèse ne se produit pas. A contrario, si le pH est trop élevé, il apparaît des impuretés telles que Li_3PO_4 et Fe(OH)_2 très stables et difficiles à éliminer.

Le point sensible des méthodes de synthèse par "chimie douce" est de pouvoir conserver le fer au degré d'oxydation II. Pour cela, plusieurs techniques sont employées. L'ordre d'addition des précurseurs a son importance puisqu'il est préférable d'ajouter l'acide phosphorique H_3PO_4 , au précurseur de fer pour éviter la formation de Fe(OH)_2 en présence de LiOH [9]. Il est également possible d'introduire un agent réducteur durant le mélange des précurseurs, qui possède le double avantage d'aider à la stabilisation du pH et d'empêcher l'oxydation du Fe II. Les agents réducteurs communément utilisés sont : l'hydrazine ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [7,14], le saccharose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) [10] ou l'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) [13]. Chen et al. [14] montrèrent que les agents réducteurs organiques

(utilisation de l'acide ascorbique dans leurs travaux) sont particulièrement appropriés. De plus, si la synthèse est suivie d'un recuit, la décomposition des composés organiques peut permettre un enrobage partiel de carbone contribuant à améliorer légèrement la percolation électronique du matériau actif. Brochu et al. [19] ont également obtenu une microstructure homogène et des performances électrochimiques intéressantes en remplaçant l'acide ascorbique par de l'acide citrique pour un rapport $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{Fe}$ de 7 mol% lors de la synthèse hydrothermale de LiFePO_4 .

Les recuits post-synthèse sous atmosphère faiblement réductrice permettent également d'éliminer l'impureté Li_3PO_4 classiquement obtenue en réduisant le Fe III s'il est présent en faible quantité [17]. De plus, ils peuvent améliorer la cristallisation de la phase LiFePO_4 et éviter la présence de défauts structuraux par réorganisation des atomes [20]. Cependant, ces recuits ont tendance à engendrer une coalescence des particules et un début de frittage bien qu'ils soient réalisés à plus basse température que ceux mis en jeu lors des synthèses par voie solide (800°C). La température optimale de recuit a été déterminée entre 500°C et 600°C [5,18] pour obtenir une bonne cristallinité sans engendrer de grossissement notable des grains.

Lors de notre étude, les matériaux LiFePO_4 ont été synthétisés en utilisant la méthode hydrothermale et la méthode par précipitation, dont les protocoles sont présentés dans la section suivante.

II.2 Protocoles de synthèse

II.2.1 Synthèse hydrothermale

Le matériau LiFePO_4 a été synthétisé par méthode hydrothermale en s'inspirant des travaux de Chen et al. [10] et de Dokko et al. [12].

Le dispositif expérimental utilisé est constitué d'un autoclave hermétique (Réacteur PARR 4748) contenant une chambre en téflon de 125 mL, comme indiqué sur la Figure 2. 2.

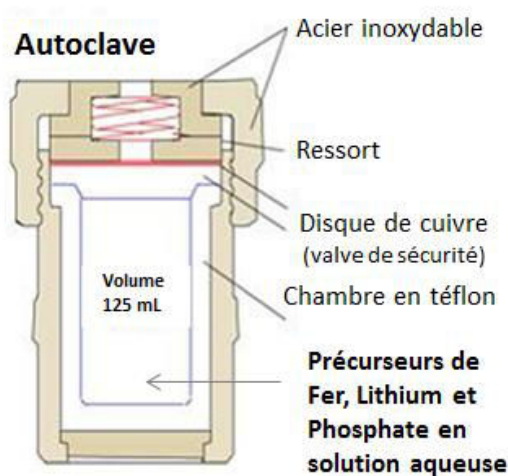


Figure 2. 2 : Schéma du dispositif expérimental de synthèse hydrothermale : représentation d'un autoclave.

Les précurseurs $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et LiOH , classiquement utilisés, ont été introduits en solution aqueuse dans la chambre en téflon de l'autoclave. À ceux-ci a été ajouté le précurseur de phosphate sous agitation magnétique. Trois protocoles différents ont été étudiés selon la nature du précurseur de phosphate.

Les protocoles 1 et 2 mettent en jeu des précurseurs de phosphate à base d'ammonium : le phosphate de diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ pour le protocole 1 [12] et le phosphate d'ammonium dihydrogéné $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ pour le protocole 2. Les réactifs ont été introduits suivant le ratio $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P}$ égal à 2,5 : 1 : 1 avec une concentration en Li à 1 M. Le précurseur LiOH est généralement introduit en excès pour que la réaction se déroule dans la bonne fenêtre de pH.

Le protocole 3 fait intervenir l'acide phosphorique H_3PO_4 classiquement utilisé dans la plupart des protocoles de synthèse de LiFePO_4 par voie hydrothermale [9,10], en respectant le ratio $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P}$

égal à 3 : 1 : 1 avec une concentration en Li à 0,6 M.

Comme le montrent Dokko et al. [12], la pureté de la phase LiFePO_4 dépend fortement du pH et des concentrations des précurseurs utilisés. Ainsi, pour un ratio Li : Fe : P de 2 : 1 : 1 avec une concentration en Li à 2 M, le domaine de stabilité de LiFePO_4 pur existera pour un pH compris entre 4,4 et 7,2. Les impuretés présentes à pH élevé sont majoritairement Li_3PO_4 , en concordance avec l'étude thermodynamique réalisée par Charles Delacourt [7]. Ainsi, d'après les gammes de pH déterminées par Dokko et al. [12] et Delacourt et al. [18], nous pouvons estimer qu'un pH stabilisé autour de 7 +/- 0,5 devrait permettre l'obtention de la phase pure LiFePO_4 .

Comme préconisé dans la littérature [13], l'ajout d'acide ascorbique a permis d'ajuster le pH autour de 7 et d'empêcher l'oxydation des ions Fe II. Le pH a pu être stabilisé à la valeur de 7,3 pour les protocoles 2 et 3, utilisant respectivement $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ et H_3PO_4 . Cependant, le pH n'a cessé d'augmenter jusqu'à 8 pour le protocole 1 mettant en jeu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, malgré l'ajout d'une quantité conséquente d'acide ascorbique ($\text{pK}_a = 4,1$ à 25°C). Les autoclaves ont ensuite été placés à 170°C , équivalent à une pression de 8 bars, pour un traitement thermique de 10 h [13].

Les produits obtenus ont été séparés par centrifugation à une vitesse de 5000 tours par minute puis rincés à l'eau distillée 4 fois pendant 10 minutes. Les poudres obtenues ont été séchées à 120°C sous vide, pour éviter l'oxydation du Fe II, et ont subi un traitement thermique de 500°C pendant 1 h [13] sous argon hydrogéné à 5 % en volume (débit du flux à 6 L/h).

II.2.2 Synthèse par précipitation

La synthèse par précipitation de LiFePO_4 a été inspirée de la méthode décrite par Delacourt et al. [18]. Le dispositif réactionnel est décrit sur la Figure 2. 3.

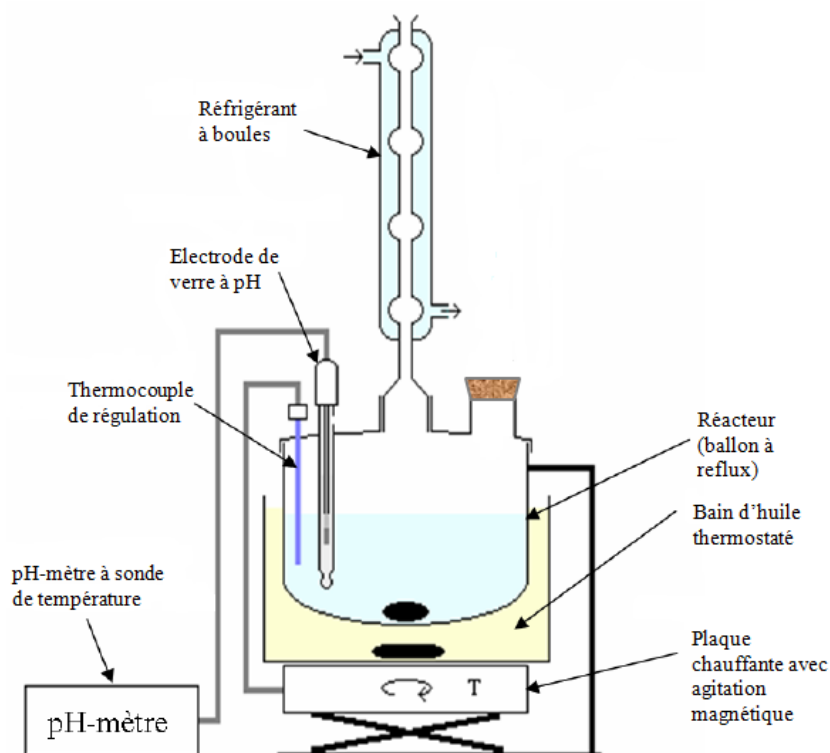


Figure 2. 3 : Schéma du dispositif expérimental de synthèse par précipitation (inspiré du schéma de la thèse de C. Delacourt, Annexe B p.VII [7]).

Les précurseurs $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et H_3PO_4 ont été mélangés dans 50 mL d'eau distillée à une concentration de 0,5 M. Le sulfate de fer n'a pas été directement introduit avec l'hydroxyde de lithium LiOH car ce dernier favorise la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [9]. Cette solution a ensuite été introduite dans un ballon avec 100 mL de diméthylsulfoxyde (DMSO). L'utilisation de ce co-solvant miscible à l'eau permet d'élever le point d'ébullition de la solution pour être dans la gamme de température préférentielle, entre 108°C et 110°C, décrite par Delacourt et al. [18]. Le DMSO possède également l'avantage d'inhiber le grossissement des grains durant la synthèse pour obtenir une microstructure relativement fine (diamètre moyen de particules compris entre 100 et 200 nm) et homogène (dispersion étroite et monomodale) [18,21]. 50 mL d'une solution aqueuse de LiOH à une concentration de 1,5 M a été ajoutée dans le ballon sous agitation magnétique. Le pH a été stabilisé autour de 7,2 grâce à l'ajout d'acide ascorbique. Le mélange a été ensuite porté à ébullition à 109°C pendant 20 h.

Après réaction, le mélange a été rincé à l'eau distillée et centrifugé dans les conditions adoptées pour les produits issus de la synthèse hydrothermale. Sur certains échantillons, un traitement thermique post-synthèse a été effectué à 600°C pendant 3 h [21] sous argon hydrogéné à 5 % en volume (débit du flux à 6 L/h).

II.2.3 Nomenclature des échantillons de LiFePO_4

Les échantillons LFP-H1, H2 et H3 issus de la synthèse par méthode hydrothermale et l'échantillon LFP-P synthétisé par précipitation sont présentés dans le Tableau 2. 1.

Tableau 2. 1 : Nomenclature des échantillons de LiFePO_4 synthétisés par méthode hydrothermale et par précipitation.

Méthode de synthèse	Echantillons	Précurseurs	pH de la solution	Conditions de synthèse	Traitement thermique	Phases majoritaires obtenues
Hydrothermale	LFP-H1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + LiOH + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	7,5 - 8,5	170°C – 10 h	500°C – 1 h atm : Ar 5 vol% H_2	LiFePO_4 + Li_3PO_4
	LFP-H2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + LiOH + $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	7 - 7,5	170°C – 10 h	500°C – 1 h atm : Ar 5 vol% H_2	LiFePO_4
	LFP-H3	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + LiOH + H_3PO_4	7 - 7,5	170°C – 10 h	500°C – 1 h atm : Ar 5 vol% H_2	LiFePO_4
Précipitation	LFP-P	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + LiOH + H_3PO_4	7 - 7,5	109°C – 20 h	600°C – 3 h atm : Ar 5 vol% H_2	LiFePO_4
	LFP-SR				Non recuit	

Le protocole 1 mettant en jeu le phosphate de diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a conduit à la présence non négligeable d'impuretés de Li_3PO_4 du fait d'un pH trop élevé. Ceci est probablement dû au choix du précurseur de phosphate qui possède deux groupements ammonium induisant un pH plus basique. Ainsi, le choix du précurseur de phosphate est important pour maîtriser la valeur du pH de la solution. Le pH de l'échantillon LFP-H1 n'ayant pas pu être stabilisé autour de 7 pour obtenir la phase pure LiFePO_4 , cet échantillon ne sera pas étudié.

Les caractérisations microstructurales et structurales réalisées sur les échantillons LFP-H2, LFP-H3 et LFP-P sont présentées dans le Chapitre II-3. L'échantillon LFP-P-NR, synthétisé par précipitation et n'ayant pas subi de traitement thermique, fera l'objet d'une étude complémentaire dans le Chapitre VI.

II.3 Caractérisations microstructurales et structurales des poudres

II.3.1 Morphologie des poudres de LiFePO_4

La morphologie des poudres de LiFePO_4 a été observée par imagerie MEB réalisée avec l'instrument Zeiss Ultra 55 équipé d'un canon à effet de champ (MEB-FEG) au Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC, avec F. Charlot et R. Martin) de Grenoble-INP. La taille et la distribution de taille des particules et des agglomérats ont été évaluées à partir d'un comptage de particules effectué grâce au logiciel Image J sur les clichés MEB. Les valeurs obtenues ont été corrélées avec les résultats de la granulométrie laser et avec les mesures de surfaces spécifiques par adsorption de gaz N_2 (méthode Brunauer-Emmett-Teller, BET).

II.3.1.1 Etude des différentes morphologies par imagerie MEB et distribution des tailles des particules

Tout d'abord, les morphologies des échantillons de LiFePO_4 ont été observées sur les clichés MEB à différents grossissements (Figure 2. 4). Ces clichés donnent une idée de la taille, de la forme et de la distribution des particules et des agglomérats et permettent de différencier la texture des trois échantillons LFP-H2, LFP-H3 et LFP-P.

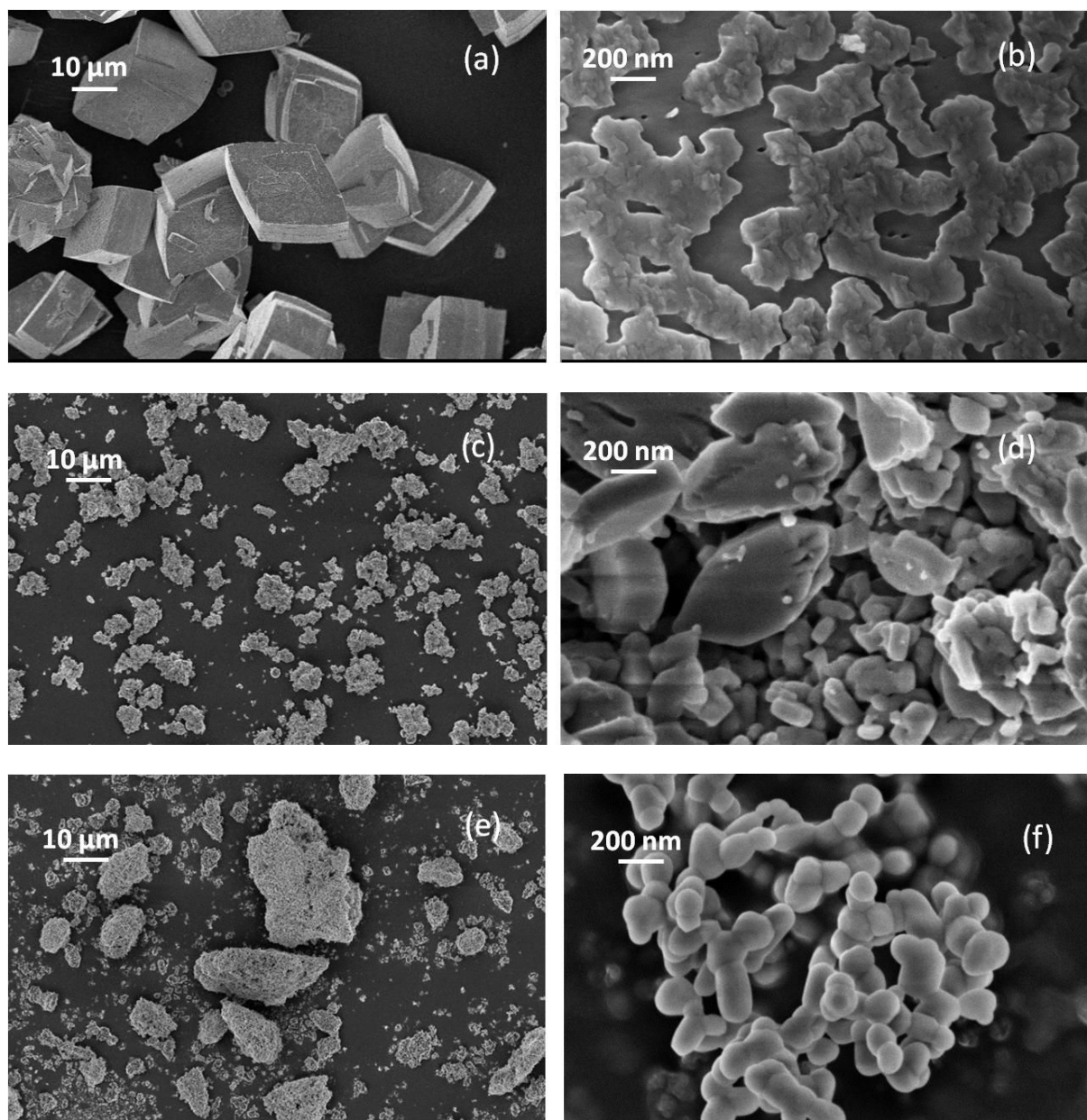


Figure 2. 4 : Images MEB réalisées à différents grossissements sur les échantillons : (a) et (b) LFP-H3 synthétisé par méthode hydrothermale avec H_3PO_4 ; (c) et (d) LFP-H2 synthétisé par méthode hydrothermale avec $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; et (e) et (f) LFP-P synthétisé par précipitation.

A faible grossissement (Figure 2. 4-a), on observe que l'échantillon LFP-H3 se démarque des deux autres échantillons par la taille de ses particules de forme parallélépipédique. Ces particules s'apparentent en réalité à des plaquettes très épaisses de types "calisson" dont la grande diagonale mesure $28 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$ et dont l'épaisseur mesure $13 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$ (Figure 2. 5-a). D'après ces clichés MEB, les particules de LFP-H3 ne sont pas agglomérées et leur distribution en taille est étroite. A fort grossissement (Figure 2. 4-b), la surface de l'échantillon LFP-H3, qui semblait parfaitement cristallisée, n'est pas lisse comme on pourrait s'y attendre. Elle présente une sorte de couche granuleuse constituée d'aspérités. Ces aspérités pourraient correspondre à la précipitation et à la

recristallisation de LiFePO_4 en surface des particules micrométriques.

Concernant les échantillons LFP-H2 (Figure 2. 4-c) et LFP-P (Figure 2. 4-e), à faible grandissement, seules la taille et la forme des agglomérats peuvent être observées et différenciées. D'une part, les agglomérats de l'échantillon LFP-H2 semblent relativement homogènes au niveau de leur forme et de leur taille ($5,5 \mu\text{m}$ de diamètre en moyenne $\pm 2,5 \mu\text{m}$) et la distribution de taille est plutôt étroite. D'autre part, l'échantillon LFP-P possède des agglomérats de forme et de taille variables (de $2 \mu\text{m}$ à $15 \mu\text{m}$). Certains agglomérats possèdent même des tailles supérieures à $30 \mu\text{m}$ alors que les plus gros agglomérats de l'échantillon LFP-H2 dépassent rarement les $10 \mu\text{m}$ de diamètre. La compacité des agglomérats semblent différente (Figure 2. 4-c et e). La porosité entre les particules de l'échantillon LFP-P paraît légèrement plus importante que pour l'échantillon LFP-H2, conduisant à des agglomérats plus aérés.

A fort grandissement, les microstructures des échantillons LFP-H2 (Figure 2. 4-d) et LFP-P (Figure 2. 4-f) sont relativement proche en termes de taille de particules. On distingue des particules majoritairement inférieures à 500 nm pour ces deux échantillons. Néanmoins, la forme des particules au sein des agglomérats est différente : on observe des plaquettes et des particules en forme de "bâtonnets" pour LFP-H2, et des sphéroïdes pour LFP-P.

A partir des clichés MEB, il a été possible de déterminer les dimensions des particules des échantillons LFP-H3, LFP-H2 et LFP-P avec une bonne statistique. Ces mesures ont été réalisées à l'aide du logiciel Image J, en mode manuel, sur 100 à 150 particules (Figure 2. 5)

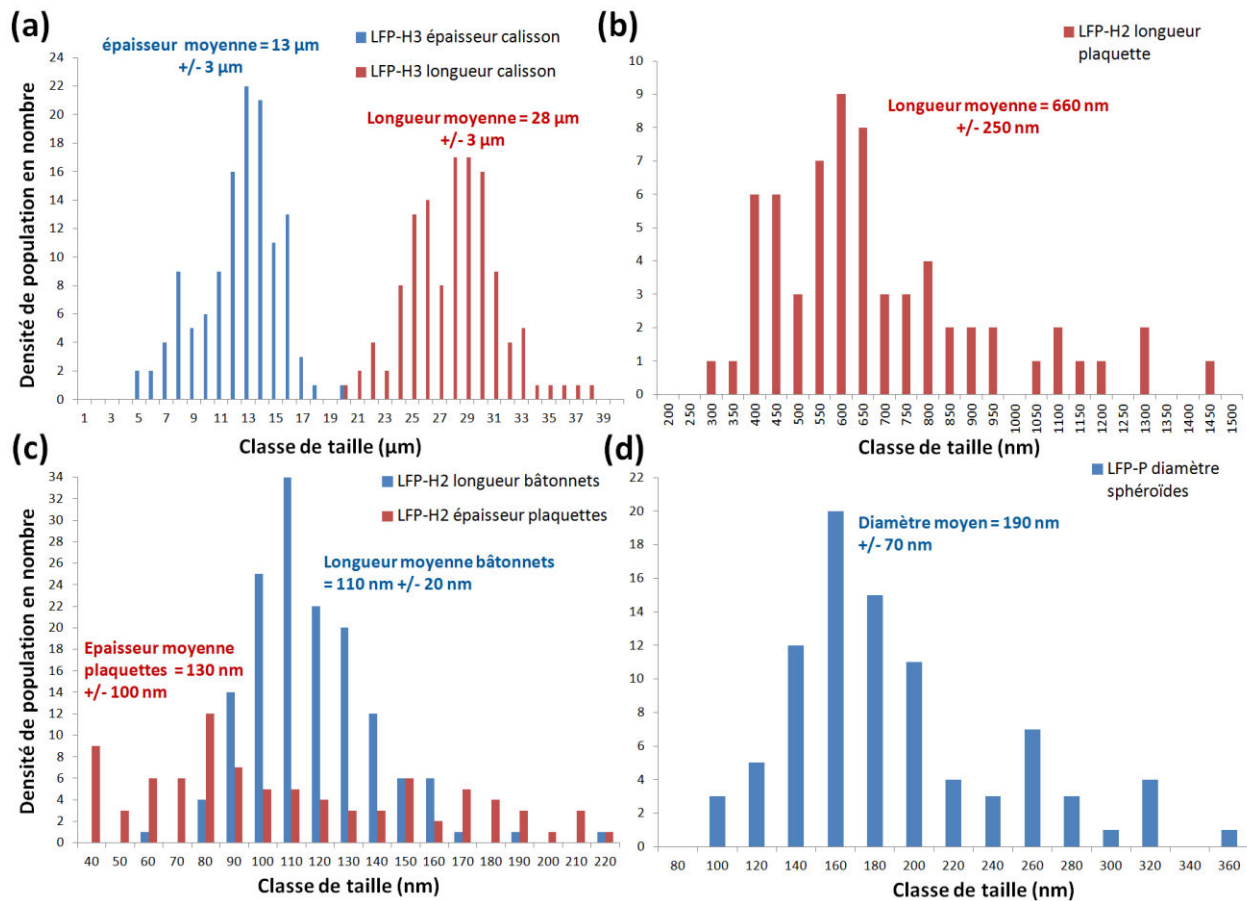


Figure 2. 5 : Distributions de taille des particules mesurées à partir des clichés MEB pour : (a) la population des particules type "calissons" de l'échantillon LFP-H3, (b) et (c) la population des plaquettes et des "bâtonnets" de l'échantillon LFP-H2, (d) la population de sphéroïdes de l'échantillon LFP-P.

Les graphes affichés sur les Figures 2. 5-b et 2. 5-c présentent respectivement la distribution de population des particules identifiées à des plaquettes et à des "bâtonnets" au sein de l'échantillon LFP-H2. La longueur des plaquettes est centrée en moyenne autour de $660\ \text{nm}$. Cependant cette distribution est relativement étalée à $\pm 250\ \text{nm}$. Cette distribution ne tient pas compte des particules de longueur inférieure à $300\ \text{nm}$ qui ont été classées dans la distribution des "bâtonnets". La population des "bâtonnets" est d'avantage concentrée autour de $110\ \text{nm}$ de longueur $\pm 20\ \text{nm}$. Cette distribution est donc plus étroite que la distribution des plaquettes. Ces bâtonnets nanométriques se regroupent sous forme d'agglomérats sphéroïdaux dont la taille a été estimée à $5,5\ \mu\text{m}$ $\pm 2,5\ \mu\text{m}$ à partir des clichés MEB (Figure 2. 4-b). On remarque que la distribution de l'épaisseur des plaquettes de $130\ \text{nm}$ $\pm 100\ \text{nm}$ (Figure 2. 5-c) est du même ordre de grandeur que la distribution de longueurs des "bâtonnets".

On peut observer, sur la Figure 2. 6, la disparité de la microstructure de l'échantillon LFP-H2.

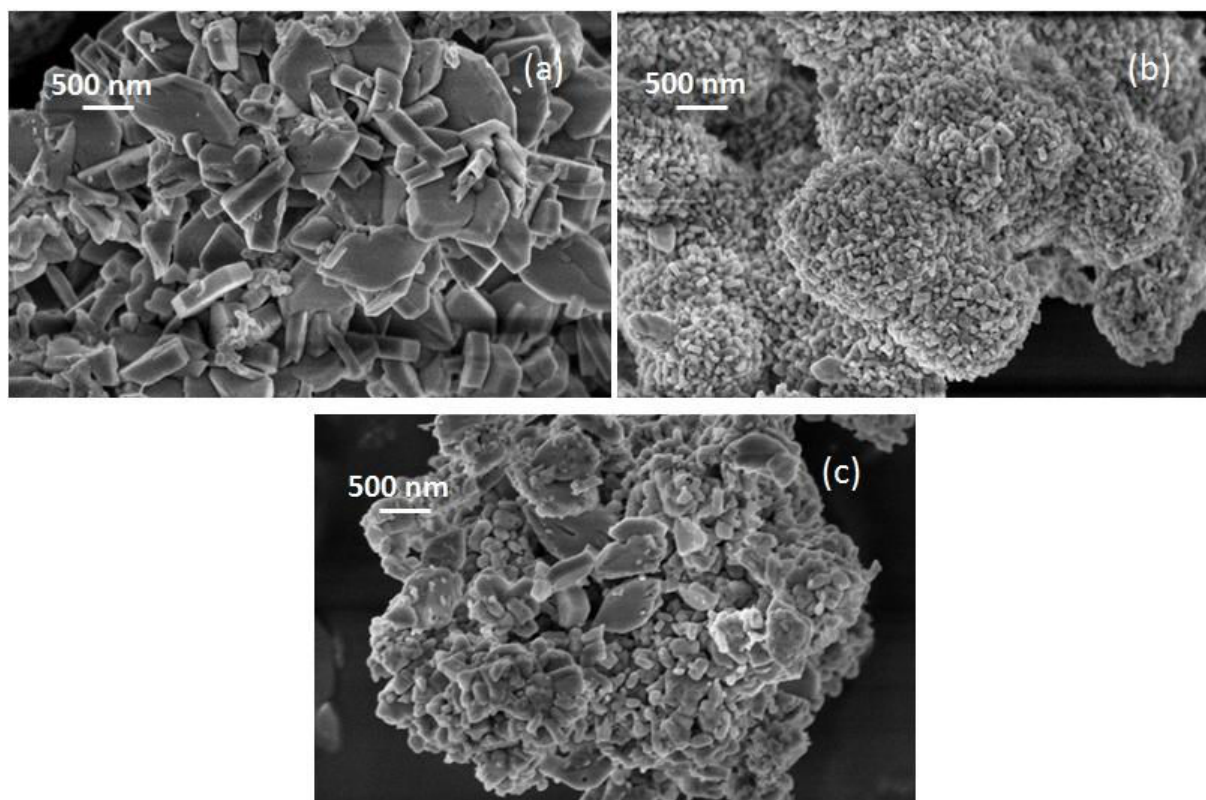


Figure 2. 6 : Images MEB montrant trois types de microstructures différentes obtenues sur l'échantillon LFP-H2 : (a) plaquettes, (b) petites particules en forme de "bâtonnets", (c) mélange de plaquettes et "bâtonnets".

Cette microstructure très éparse peut s'expliquer par un gradient de température et de concentration (et donc du pH) au sein de l'autoclave. Ceci est en accord avec les travaux de Dokko et al. [12] qui soulignent la sensibilité de la microstructure avec le pH et la proportion des précurseurs. Ce gradient de concentration pourrait s'expliquer par le fait que l'unique mode d'agitation (par convection naturelle), durant la montée en température et le palier hydrothermal, ne soit pas suffisant pour homogénéiser la solution. Ainsi, les "bâtonnets" s'avéreraient être de toutes petites plaquettes dont la croissance aurait été cinétiquement plus lente de part ce gradient de concentration au sein du réacteur hydrothermal. Après observation de nombreux clichés MEB, la microstructure la plus représentative de l'échantillon LFP-H2 est celle illustrée sur la Figure 2. 6-c montrant des agglomérats constitués majoritairement de "bâtonnets" nanométriques avec quelques plaquettes minoritaires de plus grande taille. Le rapport approximatif entre les bâtonnets et les plaquettes a été évalué à 75% - 25% en nombre par comptage sur différents clichés MEB.

L'échantillon LFP-P, quant à lui, possède une microstructure homogène, constituée de particules sphéroïdales dont le diamètre moyen est de $190 \text{ nm} \pm 70 \text{ nm}$ (Figure 2. 5-d). La distribution des tailles de particules est étroite et les clichés MEB (Figure 2. 4-f) reportés sont vraiment représentatifs de la texture globale de cet échantillon. Chaque particule est bien discernable de ses voisines mais

elles sont quasiment toutes liées entre elles par des ponts de soudure, formant ainsi un chapelet. La formation de ce chapelet peut expliquer la présence d'agglomérats de taille variable. La formation de joints de grains entre les particules de l'échantillon LFP-P proviendrait des conditions de traitement thermique réalisé à 600°C durant 3h. La Figure 2. 7 montre clairement que la microstructure de l'échantillon LFP-P évolue lors du recuit.

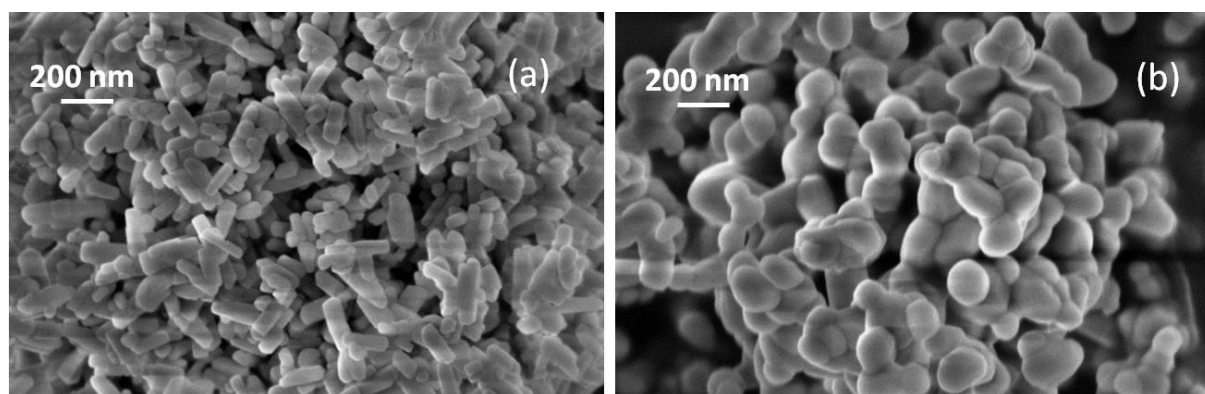


Figure 2. 7 : Images MEB réalisées sur l'échantillon LFP-P (a) avant et (b) après recuit à 600°C sous atmosphère réductrice.

Les particules, initialement en forme de "bâtonnets" d'environ 150 nm de longueur et 60 nm de diamètre, subissent un grossissement non négligeable. La coalescence entre les particules et l'arrondissement de la surface est typique du réarrangement atomique observé lors de l'étape d'évaporation-condensation, première phase du processus de frittage [22]. Ce phénomène n'a pas été observé pour l'échantillon LFP-H2 dont le traitement thermique a été effectué à 500°C durant 1 h. Contrairement aux affirmations de Chang et al. [21] concernant la synthèse de LiFePO_4 par précipitation, un traitement thermique réalisé à 600°C peut tout de même avoir un impact sur la microstructure. Le grossissement et la coalescence des particules peuvent notamment altérer les performances électrochimiques de ces matériaux en restreignant leur accessibilité aux réseaux percolant ionique et électronique.

II.3.1.2 Corrélation de la distribution des tailles des particules et des agglomérats avec la granulométrie laser et les mesures de surfaces spécifiques (BET)

Les résultats précédents déterminés à partir de l'imagerie MEB ont été corrélés aux distributions de taille obtenues par granulométrie laser. Les mesures ont été effectuées avec la machine Mastersizer 3000 de chez Malverne. La poudre a été dispersée dans l'eau distillée sous Ultrasons à 50% de la puissance maximale (40 W) à une fréquence de 40 kHz. Six mesures consécutives ont été réalisées et les courbes de distribution obtenues proviennent de la moyenne de ces six mesures.

Les Figures 2. 8 et 2. 9 montrent les distributions granulométriques en volume et en nombre des particules et des agglomérats provenant des échantillons LFP-H3 (courbe verte), LFP-H2 (courbe rouge) et LFP-P (courbe bleue) en fonction de leurs tailles séparées en différentes classes.

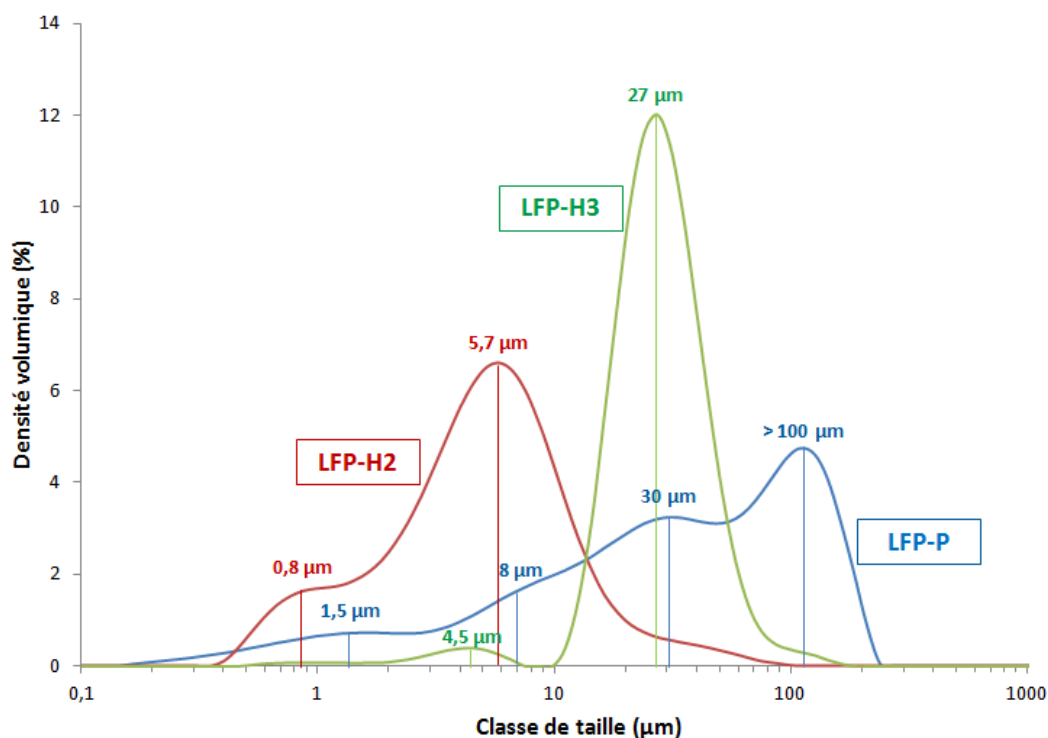


Figure 2. 8 : Distribution granulométrique en volume obtenue sur les échantillons LFP-H3 (courbe verte), LFP-H2 (courbe rouge) et LFP-P (courbe bleue).

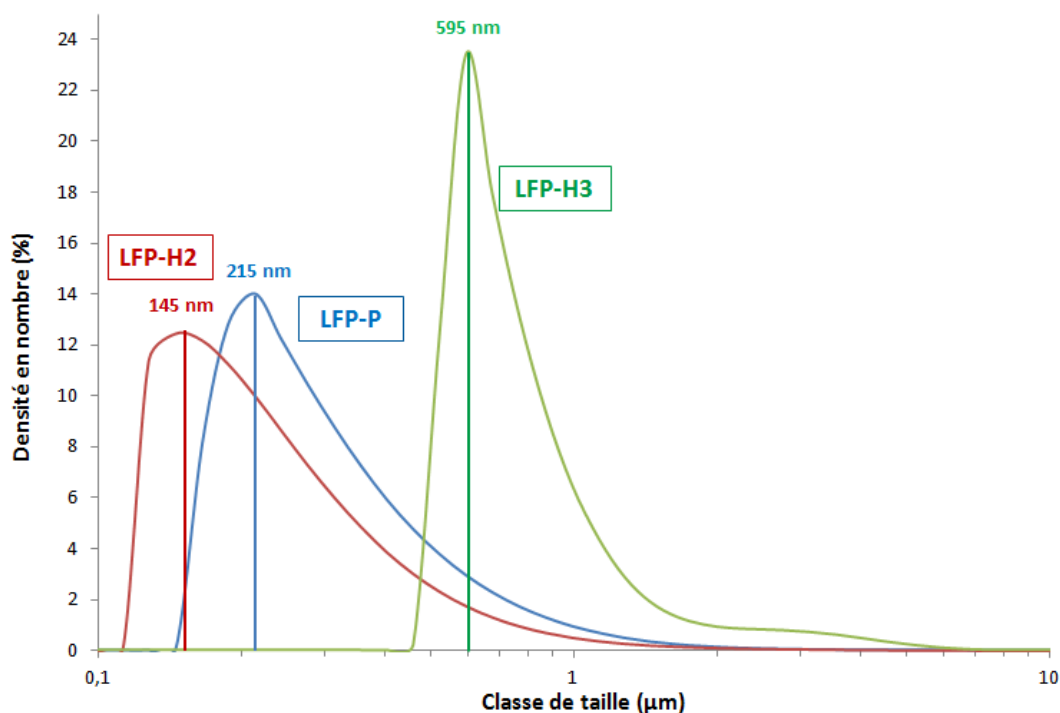


Figure 2. 9 : Distribution granulométrique en nombre obtenue sur les échantillons LFP-H3 (courbe verte), LFP-H2 (courbe rouge) et LFP-P (courbe bleue).

La granulométrie des trois échantillons LFP-H3, LFP-H2 et LFP s'avère différente. D'après la Figure 2. 8, la distribution volumique de l'échantillon LFP-H3 représente la distribution de tailles des particules car cet échantillon ne présente pas d'agglomérats sur les clichés MEB. Le pic majoritaire est centré autour de $27 \mu\text{m}$ avec une dispersion relativement étroite. Cette distribution correspond aux clichés MEB avec l'observation de particules type "calissons" dont la grande diagonale a été mesurée à $28 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$. Une autre population autour de $4,5 \mu\text{m}$ est observée mais reste très minoritaire. Il s'agit probablement de particules de plus faible taille n'ayant pas eu la même cinétique de croissance que les particules majoritaires.

La distribution en nombre, quant à elle, exalte la présence des particules de très faible taille (600 nm de longueur). Cependant, les particules n'ont pas été observées sur les clichés MEB car elles sont globalement masquées par la présence des particules micrométriques de type "calissons". Dans ce cas, on peut dire que la distribution granulométrique en volume est plus représentative de la microstructure des particules de l'échantillon LFP-H3 que la distribution granulométrique en nombre.

Néanmoins, dans les cas des échantillons LFP-H2 et LFP-P, la distribution granulométrique en nombre donne des diamètres de particules du même ordre que ceux obtenus par comptage statique sur les clichés MEB. En effet, d'après Figure 2. 9, la population dominante des particules de l'échantillon LFP-H2 aurait un diamètre de 145 nm , comparable à la longueur moyenne des "bâtonnets" observés en proportion majoritaire au MEB ($110 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$). La population dominante des particules de l'échantillon LFP-P aurait un diamètre de 215 nm , du même ordre que le diamètre moyen de

sphéroïdes observées au MEB ($190 \text{ nm} \pm 70 \text{ nm}$). Pour ces deux échantillons, la distribution granulométrique en volume représente d'avantage la taille des agglomérats observés au MEB (Figure 2. 4).

L'échantillon LFP-H2 affiche deux populations bien distinctes de plus faible diamètre. Le premier pic centré entre 800 nm et $1 \mu\text{m}$ pourrait correspondre à des particules isolées de taille importante et facilement identifiables ou à des agglomérats de faible taille. Le deuxième pic à environ $5,7 \mu\text{m}$ représente en revanche les agglomérats observés sur les clichés MEB (Figure 2. 4-c), dont le diamètre moyen a été évalué à $5,5 \mu\text{m}$. La distribution de ces deux pics est légèrement plus large que dans le cas de l'échantillon LFP-H3.

L'échantillon LFP-P possède une distribution plurimodale composée de quatre pics larges majoritaires se situant à environ $1,5 \mu\text{m}$; $8 \mu\text{m}$; $30 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$. Ces agglomérats sont de tailles très variables et peuvent être supérieurs à $100 \mu\text{m}$, ce qui fait augmenter la statistique en volume du dernier pic de distribution. Ils peuvent atteindre des tailles bien plus importantes que ceux de l'échantillon LFP-H2, probablement dues au raccordement inter-particulaire par la présence de joints de grains résultant du traitement thermique effectué.

La surface spécifique des échantillons de LiFePO_4 a également été déterminée selon la méthode proposée par Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Tableau 2. 2). Cette mesure a été réalisée par adsorption de gaz N_2 . Elle présente l'avantage de tenir compte des porosités ouvertes. En supposant les particules sphériques, la valeur de surface spécifique S_{BET} permet de calculer un diamètre moyen d_{BET} , selon l'équation (2.1), avec la densité théorique ρ du matériau LiFePO_4 égale à $3,6 \text{ g/cm}^3$.

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho \times S_{\text{BET}}} \quad (2.1)$$

Tableau 2. 2: Mesures de surfaces spécifiques BET et comparaison des diamètres moyens obtenus par les trois méthodes de caractérisations texturales : mesures de surface spécifiques BET, imagerie MEB et granulométrie laser.

Echantillon LiFePO_4	LFP-H3	LFP-H2	LFP-P
Surface spécifique (m^2/g)	0,4	7,5	5,7
d_{BET} (μm)	4,2	0,2	0,3
$D_{\text{particules}}$ (MEB) (μm)	13,0 (épaisseur) 28,0 (longueur)	0,2*	0,2 (diamètre)
$D_{x,50}$ (granulométrie en nombre) (μm)	0,74	0,2	0,3
$D_{v,50}$ (granulométrie en volume) (μm)	29,3	5,4	37,5
F_{ag} (facteur d'agglomération)	7,0	24,5	129,3

* Valeur obtenue par la moyenne pondérée de la longueur des plaquettes présentes à 25% et de la longueur des bâtonnets présents à 75% au sein de l'échantillon LFP-H2.

Dans le cas de l'échantillon LFP-P, les valeurs des diamètres moyens (d_{BET}) déterminés par mesures de surfaces spécifiques suivant l'équation (1), par distribution granulométrique en nombre ($D_{x,50}$) et à partir des clichés MEB ($D_{\text{particules}}$) sont du même ordre de grandeur. Cet échantillon présente une microstructure très homogène constituée de sphéroïdes de diamètre compris entre 200 et 300 nm avec une dispersion étroite.

Concernant l'échantillon LFP-H2, le diamètre moyen mesuré sur les clichés MEB correspond parfaitement au d_{BET} et au $D_{x,50}$, s'il est calculé avec un ratio de 25% de plaquettes mesurant 660 nm de long en moyenne et de 75% de bâtonnets de 110 nm. Cela confirme donc l'estimation réalisée à partir des images MEB montrant une population constituée d'environ 75% de bâtonnets nanométriques.

Pour l'échantillon LFP-H3, le d_{BET} calculé à partir de la surface spécifique est de 4,2 μm , ce qui ne correspond pas à l'épaisseur des particules type "calissons" observées sur les clichés MEB. Cependant, la rugosité présente à la surface des particules contribue à l'augmentation de la surface spécifique. Seul le $D_{v,50}$ déterminé par la granulométrie laser correspond à la longueur des particules observées sur les clichés MEB.

Le facteur d'agglomération ($F_{\text{ag}} = D_{v,50}/d_{\text{BET}}$) confirme bien que la poudre la moins agglomérée est l'échantillon LFP-H3 et la poudre la plus agglomérée est l'échantillon LFP-P (plus ce facteur est important, plus la poudre est agglomérée).

En résumé, les paramètres de synthèse par voie hydrothermale (en l'occurrence le précurseur de phosphate) ont une importance cruciale sur la morphologie des matériaux obtenus. La méthode de synthèse par précipitation a également un impact bien spécifique sur la microstructure. La taille des particules de 190 nm de diamètre en moyenne de l'échantillon LFP-P serait comparable à celle de l'échantillon LFP-H2. Néanmoins, la morphologie sphéroïdale des particules obtenues par précipitation est spécifique à l'échantillon LFP-P. En effet, Delacourt et al. [17,18] ont préalablement reporté des textures et des tailles de particules similaires pour des échantillons de LiFePO_4 synthétisés par précipitation. Cependant, contrairement à l'échantillon LFP-H2, les particules de l'échantillon LFP-P sont pour la plupart liées entre elles au niveau des joints de grains. Ces joints de grains apparaissent suite au traitement thermique effectué.

Dans la section suivante, l'impact de la morphologie sur les caractéristiques structurales des différents échantillons est analysé.

II.3.2 Analyses structurales

II.3.2.1 Par diffraction des rayons X

Les échantillons LFP-H2, LFP-H3 et LFP-P, dont la texture a précédemment été étudiée, ont été caractérisés par diffraction des rayons X (au CMTC avec S. Coindeau et T. Encinas). Les acquisitions ont été réalisées avec un diffractomètre PANalytical X'PERT Pro MPD équipé d'une anti-cathode de cuivre de longueurs d'onde $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5444 \text{ \AA}$ et d'un monochromateur arrière. L'analyse a été effectuée dans la géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ et un détecteur linéaire X'Célérateur a été utilisé. Pour réaliser les affinements de structure par méthode Rietveld, l'ouverture de fente de divergence a été fixée à $0,5^\circ$ et 8 passages consécutifs ont été opérés pour 2θ compris entre 15° et 112° par pas de $0,017^\circ$. Le temps d'acquisition pour 8 passages consécutifs est d'environ 16h. Ces conditions permettent d'obtenir une très bonne statistique de comptage pour effectuer un affinement de structure de qualité.

La méthodologie décrite en Annexe 1 a été appliquée sur les trois échantillons de LiFePO_4 synthétisés soit par méthode hydrothermale, soit par précipitation. La Figure 2. 10 présente les diffractogrammes obtenus pour les échantillons LFP-H3, LFP-H2 et LFP-P.

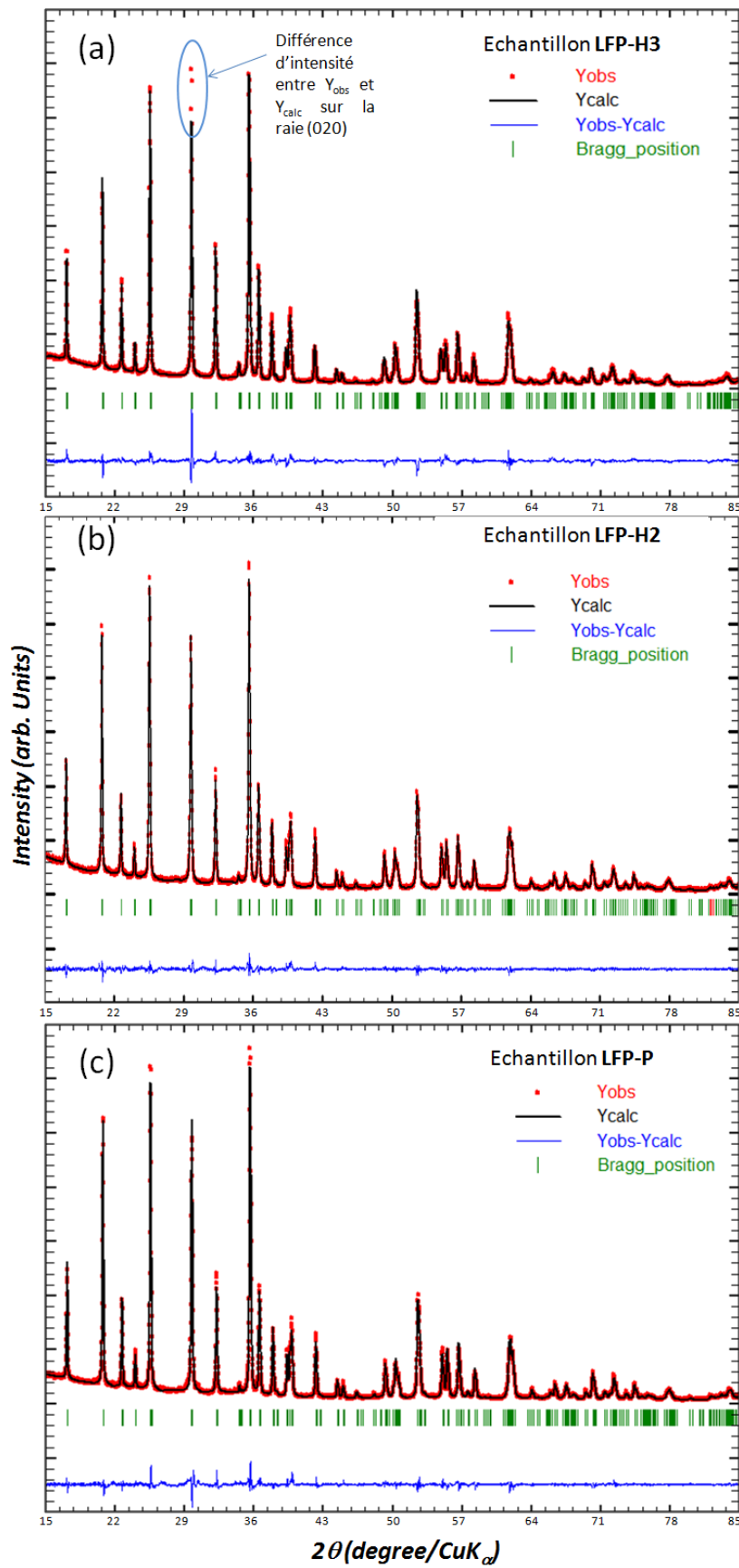


Figure 2. 10 : Diffractogrammes des échantillons (a) LFP-H3, (b) LFP-H2 et (c) LFP-P. Diffractogramme expérimental (rouge) et diffractogramme calculé par méthode Rietveld (noir).

Quel que soit l'échantillon étudié, les diffractogrammes, obtenus avec un très bon rapport signal sur bruit, montrent que les phases obtenues sont très proches de la phase LiFePO₄ pure. On note toutefois un pic de très faible intensité, autour de $2\theta = 33^\circ$ pour l'échantillon LFP-H2. Ces éventuelles impuretés seront donc considérées comme négligeables et ne devraient pas avoir d'influence sur les mécanismes d'insertion/désinsertion du lithium.

Pour les échantillons LFP-H2 et LFP-P (Figure 2. 10-b et c), les résultats expérimentaux (en rouge) et les résultats calculés (en noir) sont concordants et les facteurs de confiance R_{wp} et R_p sont très proches des facteurs expérimentaux R_{exp} attendus ($\chi^2 < 5$) (Tableau 2. 3). En revanche, les résultats expérimentaux et calculés de l'échantillon LFP-H3 présentent une exaltation d'intensité pour la raie (020) (Figure 2. 10-a). Ce phénomène pourrait témoigner d'une orientation préférentielle des cristallites dans le plan [010] et/ou correspondre à l'existence de défauts structuraux.

Grâce à l'affinement de profil avec contraintes de maille (APCM), les paramètres et le volume de maille des trois échantillons de LiFePO₄ ont été déterminés. Le Tableau 2. 3 donne les valeurs des paramètres de maille obtenus par affinement ainsi que les facteurs de confiance.

Tableau 2. 3 : Paramètres de maille des échantillons LiFePO₄ déterminés par affinement des paramètres de profil.

Echantillons	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume de maille (Å ³)	R_{Bragg} (%)	R_{wp} (%)	χ^2
LFP-H3	Pnma	10,353(1)	6,009(1)	4,706(1)	292,73(1)	9,3	8,7	4,05
LFP-H2		10,322(1)	6,001(1)	4,692(1)	290,64(1)	4,3	7,1	2,65
LFP-P		10,322(1)	6,001(1)	4,693(1)	290,66(1)	5,2	7,9	3,46

Les paramètres de maille de LFP-H2 et LFP-P sont compris dans la gamme de valeurs extraites de la littérature. En effet, Delacourt et al. [17] ont déterminé un volume de maille de 288,66 Å³ pour LiFePO₄ synthétisé par précipitation directe et Chen et al. [10] ont déterminé un volume de maille de 291,2 Å³ pour la synthèse par voie hydrothermale à 200°C. Seul le volume de maille de l'échantillon LFP-H3 ($V_m = 292,73 \text{ Å}^3$) est légèrement plus grand (écart relatif de 0,5%).

Dans le cas de la synthèse par voie hydrothermale, l'augmentation du volume de maille de LiFePO₄ peut être liée à la température du palier hydrothermal. En effet, comme illustrée en Figure 2. 11 par la

courbe de tendance déterminée par Chen et al. [10] à partir des valeurs de la littérature, le volume de maille décroît linéairement lorsque la température de synthèse augmente jusqu'à atteindre un plateau autour de $291,0 - 291,5 \text{ \AA}^3$ pour 180°C . La valeur de volume de maille à 180°C correspond à la valeur de référence de la fiche ICDD 04-011-8634 [2].

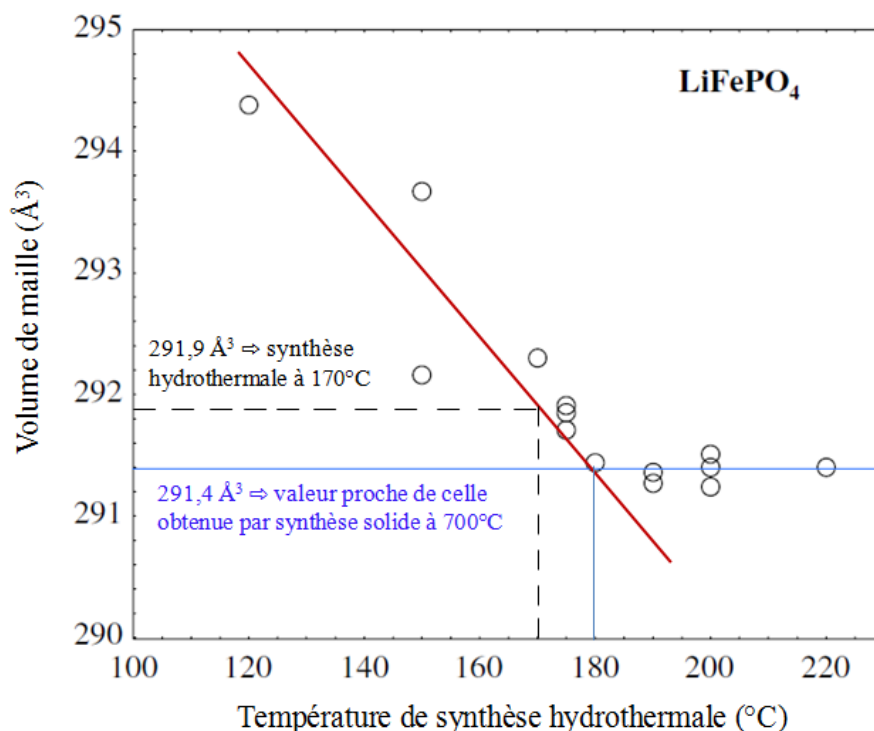


Figure 2. 11 : Evolution du volume de maille de LiFePO_4 en fonction de la température de synthèse hydrothermale, d'après les travaux de Chen et al. [10].

L'évolution du volume de maille avec la température du palier hydrothermal est liée à l'existence de défauts d'antisite fer-lithium lorsque la température du palier hydrothermal est trop basse. En effet, Yang et al. [15] ont déterminé par affinement Rietveld un désordre structural avec 5% et 8% d'atomes de fer en site de lithium pour des échantillons respectivement synthétisés à 150°C et 120°C en utilisant l'acide phosphorique H_3PO_4 comme précurseur de phosphate. Chen et al. [10] ne détectent pas de défauts d'antisite pour des échantillons synthétisés à 190°C avec de l'acide phosphorique.

Les positions atomiques, le facteur d'agitation thermique, et les taux d'occupation des atomes de fer et de lithium ont été affinés par la méthode Rietveld pour les trois échantillons de LiFePO_4 synthétisés par méthode hydrothermale et par précipitation. Peu de différences ont été notées entre les trois échantillons au niveau des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique. Les données obtenues sont présentées en Annexe 2. Elles sont comparables aux valeurs de la littérature [2].

Cependant, l'affinement du taux d'occupation de l'atome de fer en site de lithium a révélé la présence de défauts structuraux.

Le graphe en Figure 2. 12 représente l'évolution du volume de maille de LiFePO_4 avec le taux de défauts d'antisite fer-lithium pour les échantillons LFP-H3, LFP-H2 et LFP-P en comparaison aux valeurs issues de la littérature pour différentes températures de synthèse hydrothermale [10,15].

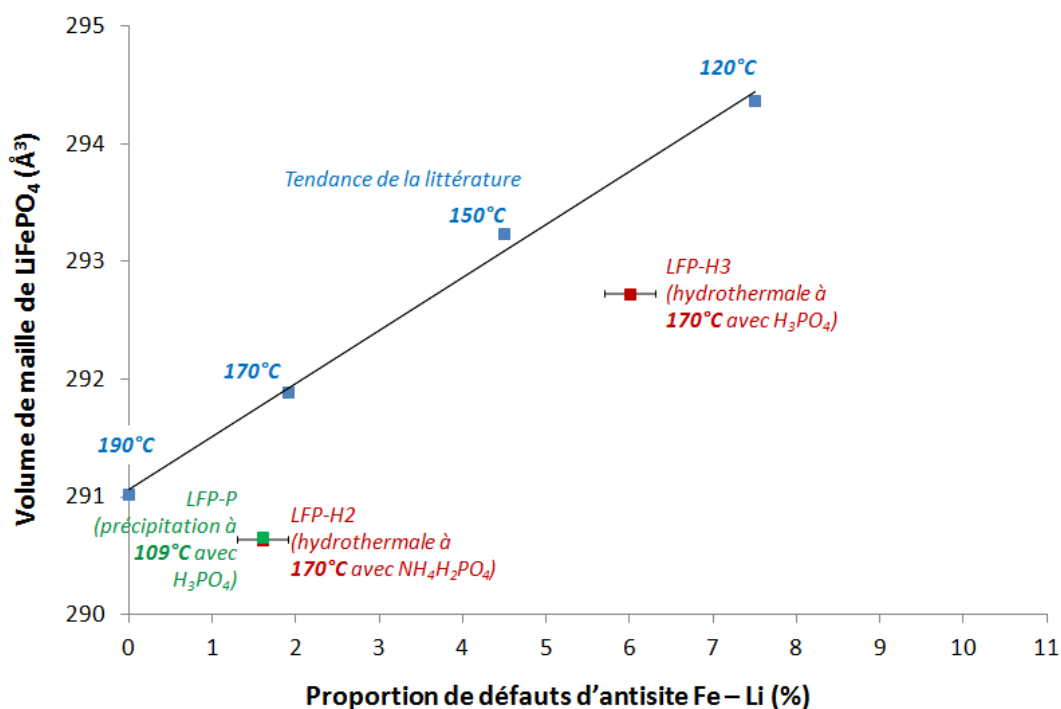


Figure 2. 12 : Evolution du volume de maille de LiFePO_4 en fonction de la proportion d'atomes de fer en site de lithium, illustrant la proportionnalité entre ces deux grandeurs. En bleu, les valeurs issues des travaux de Chen et al. [10] et de Yang et al. [15]. En rouge, les valeurs expérimentales obtenues sur les échantillons LFP-H2 et LFP-H3 (hydrothermale). En vert, la valeur expérimentale obtenue sur l'échantillon LFP-P (précipitation directe).

Les taux de défauts structuraux de type $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{Fe}_{1-x}\text{Li}_x)\text{PO}_4$ correspondent à une inversion de site entre l'atome de fer et de lithium se sont trouvés cohérents par rapport aux volumes de maille déterminés précédemment. Le taux de défauts d'antisite implique une augmentation du volume de maille, comme l'avait déterminé Chen et al. [10].

Très peu de défauts d'antisite ont été déterminés à l'aide des affinements de structure dans le cas des échantillons LFP-P et LFP-H2 (taux de défauts de l'ordre de 1,6% \pm 0,3% dans les deux cas). Ces valeurs sont en concordance avec le volume de maille déterminé pour ces deux échantillons, dont la valeur est proche de celle de la littérature [2]. Seul l'échantillon LFP-H3 synthétisés par méthode hydrothermale avec de l'acide phosphorique, comporte un taux plus important de défauts d'antisite (de l'ordre de 6% \pm 0,3%). Comparativement aux données de Chen et al. [10], le taux de défauts d'antisite

déterminé sur l'échantillon LFP-H3 semble légèrement surévalué par rapport à la valeur du volume de maille obtenue. Cependant, la synthèse n'ayant pas été réalisée dans les mêmes conditions, il s'avère difficile d'effectuer une comparaison précise.

De plus, la présence d'autres défauts cristallins, tels que des lacunes de lithium compensées par des ions Fe III, n'est pas à exclure. Ces défauts peuvent induire une diminution de volume de maille et ainsi compenser l'augmentation du volume de maille due à la présence de défauts d'antisite.

En utilisant la fonction Thomson-Cox-Hasting comme décrit en Annexe 1, la taille des domaines de cohérence assimilés aux tailles des cristallites et les microcontraintes ont été déterminés sur les échantillons LFP-H3, LFP-H2 synthétisés par méthode hydrothermale et sur l'échantillon LFP-P synthétisé par précipitation. Le Tableau 2. 4 résume les principales caractéristiques structurales de ces échantillons.

Tableau 2. 4 : Caractéristiques structurales déterminées par affinement Rietveld pour les échantillons LiFePO_4 .

Echantillons	Volume de maille de LiFePO_4 (\AA^3)	Taux de Fer en site de Lithium (%)	Tailles de cristallites (nm)	Microcontraintes (%)
LFP-H3	292,73(1)	6,0 \pm 0,3	81 \pm 1	20,0
LFP-H2	290,64(1)	1,6 \pm 0,3	71 \pm 1	12,8
LFP-P	290,66(1)	1,6 \pm 0,3	67 \pm 1	14,3

La taille moyenne des cristallites déterminée par affinement de profil se situe autour de 70 nm pour les échantillons LFP-H2 et LFP-P. On remarque que la taille des cristallites, qui est sensible à la plus petite longueur de cohérence, est relativement proche de la taille des particules observées sur les clichés MEB (Figure 2. 5) : 110 nm \pm 20 nm pour la longueur des particules en forme de "bâtonnets" présentes en majorité (75%) au sein de l'échantillon LFP-H2 ; 190 \pm 70 nm pour le diamètre des sphéroïdes constituant l'échantillon LFP-P. La taille mesurée à partir des clichés MEB comporte une incertitude liée à la séparation entre deux particules. En effet, dans le cas de l'échantillon LFP-P en particulier, les particules peuvent être fortement agglomérées ou liées entre elles au niveau des joints de grains, rendant la mesure du diamètre d'une seule particule imprécise. Les particules des échantillons LFP-H2 et LFP-P seraient donc monocristallines. Ceci n'est pas le cas pour l'échantillon LFP-H3, puisque la taille des cristallites de 80 nm en moyenne ne correspond pas à la taille des particules déterminée sur les clichés MEB.

La taille des cristallites et les microcontraintes s'avèrent plus importantes dans le cas de l'échantillon LFP-H3 que dans le cas des échantillons LFP-H2 et LFP-P. Ce résultat peut s'expliquer par le taux de défauts d'antisite Li/Fe plus important pour l'échantillon LFP-H3. Ainsi, le fer situé en site de lithium contribue à accroître les microcontraintes au sein des cristallites. De plus, il peut exister des contraintes interfaciales liées à l'assemblage de cristallites nanométriques qui forment les calissons (Figure 2. 4-b).

Pour l'échantillon LFP-H3, une légère orientation préférentielle selon l'axe [010] a été détectée par affinement Rietveld sur les diffractogrammes des rayons X. Ce résultat indique que les cristallites seraient orientées dans le plan [010] au sein des particules micrométriques. Ceci est en accord avec la thermodynamique de croissance des cristallites de LiFePO_4 . La géométrie plaquettaire avec l'axe [010] orienté selon la plus petite dimension (épaisseur) est favorisée pour faciliter la mobilité des ions Li^+ au sein des canaux conducteurs [23-25]. Cette orientation préférentielle pourrait être également déterminée sur les échantillons LFP-H2 et LFP-P, mais elle n'a pas été détectée par diffraction des rayons X. Le fait que ces échantillons soient constitués de particules nanométriques agrégées et organisées de manière aléatoire au sein des agglomérats rend l'orientation préférentielle des cristallites très difficile à détecter de manière globale.

II.3.2.2 Par microscopie électronique à balayage et en transmission et spectroscopie de perte d'énergie des électrons

Un moyen de déterminer l'orientation préférentielle est d'observer les plans cristallins par microscopie électronique en transmission à haute résolution sur une particule. L'échantillon LFP-H2, synthétisé par voie hydrothermale, a été observé par microscopie électronique en transmission haute résolution (Annexe 3), en collaboration avec le Dr. A. Boulineau au sein de la plateforme de caractérisation du CEA-LITEN de Grenoble. Les clichés de diffractions électroniques réalisés sont présentés Figure 2. 13.

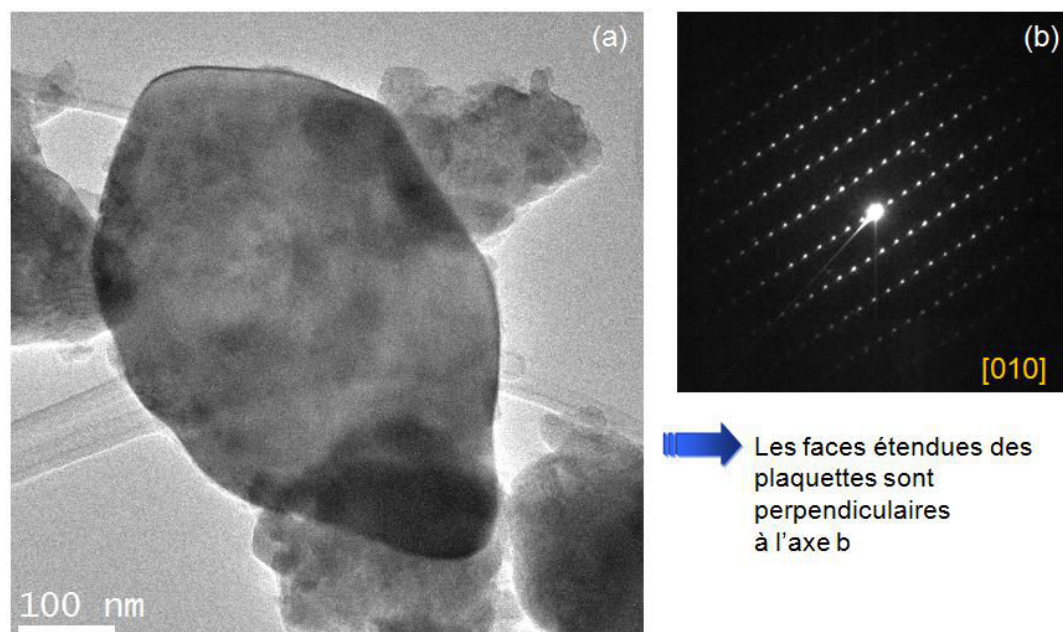


Figure 2. 13 : (a) Cliché STEM d'une particule plaquettaire provenant de l'échantillon LFP-H2 et (b) cliché de diffraction électronique réalisé à la surface de la plaquette perpendiculairement à l'axe [010].

Les observations effectuées par HRTEM confirment que les particules plaquettaires constituant l'échantillon LFP-H2 sont monocristallines et indiquent une orientation préférentielle des plaquettes de surface perpendiculaire à l'axe [010]. Cette orientation n'a pas pu être déterminée sur les diffractogrammes de rayons X du fait des agrégats de particules orientées aléatoirement. L'échantillon LFP-H2 est également composé à 75% de bâtonnets nanométriques. Ces bâtonnets pourraient être des plaquettes dont la croissance ne serait pas arrivée à son terme du fait d'un probable gradient de concentration au sein du réacteur hydrothermal.

L'échantillon LFP-P, synthétisé par précipitation, a également été observé par HR-STEM couplé à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). A partir de ces analyses, des cartographies ont été réalisées (Figure 2. 14).

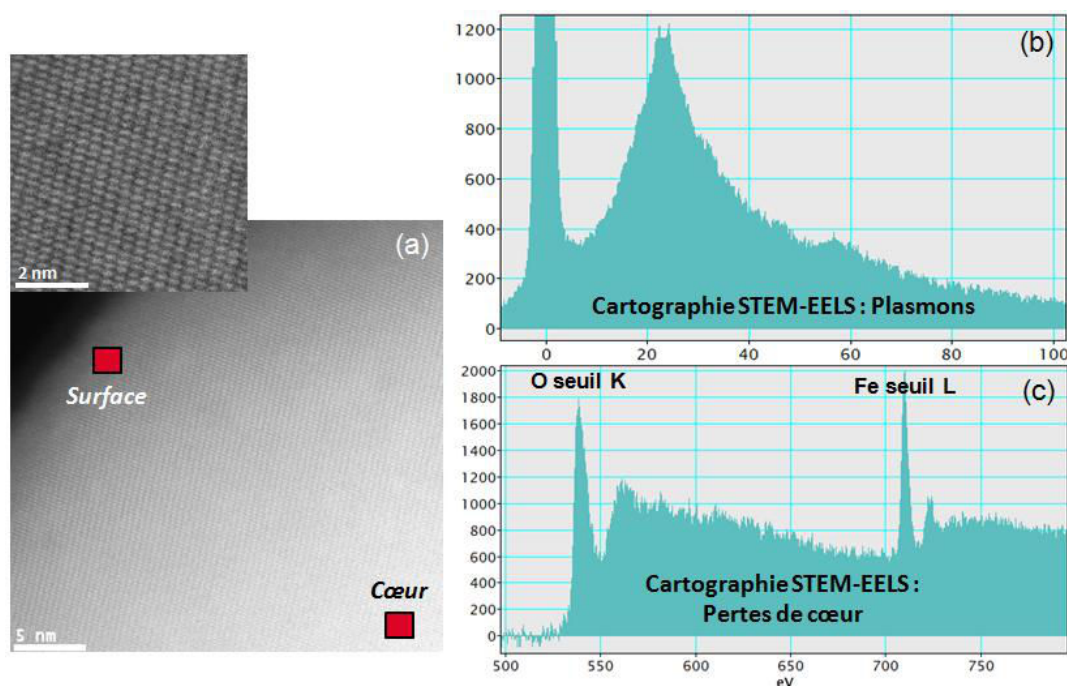


Figure 2. 14 : Clichés HR-STEM et EELS affichant (a) les plans cristallins au sein d'une particule de l'échantillon LFP-P, (b) les cartographies des *plasmons* et (c) des *pertes de cœur* donnant une information sur la composition de l'échantillon.

Comme illustré sur la Figure 2. 14, le matériau LFP-P semble homogène et les particules sont monocristallines. Les images haute résolution n'ont pas révélé de défauts structuraux de type antisite Fe/Li ni de lacunes de lithium dans les plans cristallins, bien que les affinements de structure ont révélé la présence de 1,6% de fer en site lithium. Les cartographies STEM-EELS n'ont pas révélé la présence des pics caractéristiques de la phase FePO_4 positionnés à 5 eV pour les plasmons et à 531,5 eV pour les pertes de cœur. Il n'y a donc pas d'ions Fe^{III} dénotant une oxydation partielle et la présence de lacunes de lithium. En plus d'être très cristallin, l'échantillon LFP-P ne présente pas non plus de couche amorphe résultant d'un dépôt organique post-synthèse (rappel : la synthèse par précipitation se déroule en milieu organo-aqueux contrairement à la synthèse par voie hydrothermale).

De plus, des clichés de diffraction électronique ont été réalisés sur deux particules de l'échantillon LFP-P soudées au niveau d'un joint de grains (Figure 2. 15).

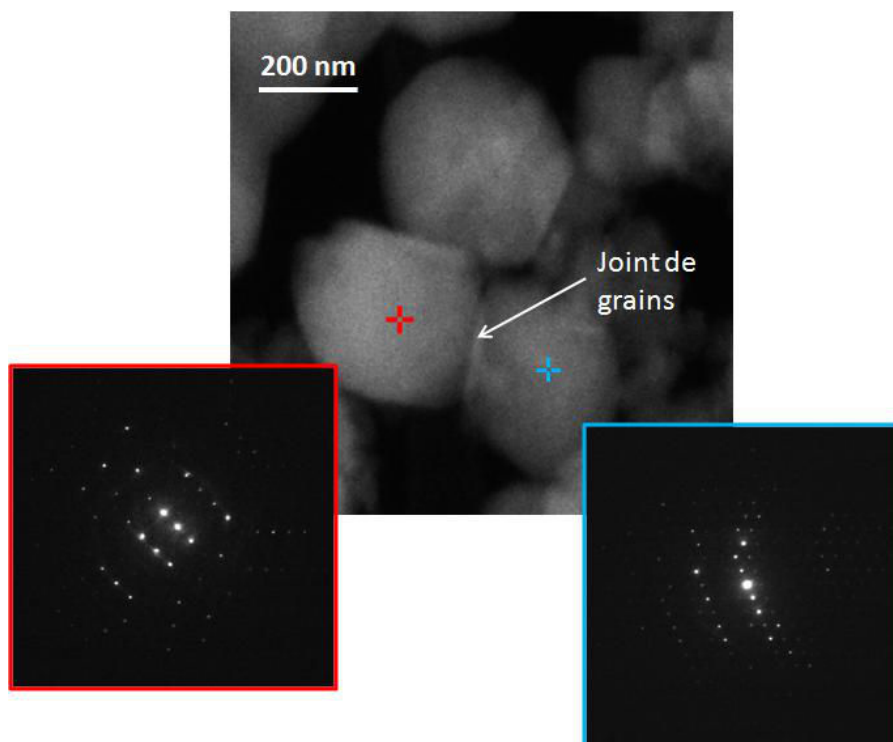


Figure 2. 15 : Clichés HR-STEM et diffraction électronique montrant les plans cristallins de deux particules liées entre elles au niveau du joint de grains sur l'échantillon LFP-P.

L'orientation cristalline n'a pas pu être déterminée précisément à partir des clichés de diffraction du fait de la géométrie sphérique des particules de l'échantillon LFP-P, contrairement à la géométrie plaquettaire de l'échantillon LFP-H2. Cependant, elle s'avère différente sur deux particules liées entre elles au niveau d'un joint de grains. Cette différence d'orientation cristalline entre les deux particules de la Figure 2. 15 indique qu'elles se sont formées de manière indépendante lors de la synthèse par précipitation et se sont retrouvées soudées après le traitement thermique. Les joints de grains sont donc issus d'un frittage partiel apparaissant au cours du traitement thermique à 600°C .

II.4 Résumé et conclusions

Le Chapitre II présente les différentes méthodes de synthèse des échantillons de LiFePO_4 , ainsi que leurs caractérisations morphologiques et structurales.

Des disparités morphologiques et structurales ont été observées entre les échantillons LFP-H3 et LFP-H2, synthétisés par méthode hydrothermale avec deux précurseurs de phosphates différents, et l'échantillon LFP-P, synthétisé par précipitation. Alors que l'échantillon LFP-H2 présente des particules nanométriques, l'échantillon LFP-H3 présente des particules micrométriques en forme de "calissons". Le précurseur de phosphate utilisé lors de la synthèse hydrothermale peut avoir un impact important sur la microstructure obtenue, malgré des conditions de synthèse similaires. De plus, un taux de défauts structuraux relativement élevé a été détecté au sein de l'échantillon LFP-H3 par analyses structurales. Les particules micrométriques polycristallines de l'échantillon LFP-H3 concentrent une proportion de microcontraintes non négligeable, probablement générées par la présence des défauts d'antisite.

Les échantillons LFP-H2 et LFP-P comportent des particules monocristallines de tailles nanométriques mais de morphologies différentes. Dans le cas de l'échantillon LFP-H2, deux populations de particules ont été identifiées : des plaquettes d'environ 700 nm de longueur et des bâtonnets d'environ 100 nm de longueur, composant près de 75% de la population de particules. Les plaquettes et les "bâtonnets", dont la cinétique de cristallisation est probablement plus lente au sein de l'autoclave, sont orientés perpendiculairement à l'axe [010] en accord avec un chemin de diffusion des ions Li^+ selon la dimension la plus petite. L'échantillon LFP-P, quant à lui, comporte des particules sphéroïdales de diamètre proche de 200 nm. A l'issue du traitement thermique, ces particules ont subi une légère coalescence et un début de frittage est survenu, reliant les particules entre elles par des joints de grains. Cependant, aucun défaut structural n'a été clairement détecté au sein des échantillons LFP-H2 et LFP-P.

Ainsi, la morphologie et la présence de défauts structuraux impactent la cinétique et les mécanismes de délithiation chimique et électrochimique, ce que nous allons étudier dans les chapitres suivants.

II.5 Références bibliographiques

- [1] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. J. *Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1188.
- [2] Andersson, A. S.; Kalska, B.; Häggström, L.; Thomas, J. O. *Solid State Ionics* **2000**, 130, 41.
- [3] Jugovic, D.; Uskokovic, D. J. *Power Sources* **2009**, 190, 538.
- [4] Zhang, Y.; Huoc, Q.; Dua, P.; Wanga, L.; Zhanga, A.; Songa, Y.; Lva, Y.; Li, G. *Synthetic Metals* **2012**, 162, 1315.
- [5] Yamada, A.; Chung, S. C. and Hinokuma, K. J. *Electrochem. Soc.* **2001**, 148, 224.
- [6] Song, H.; Lee, K.; Kim, M.; Nazar, L. F. and Cho, J. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 3818.
- [7] Delacourt, C. Apport de la chimie des solutions à la préparation de phosphates de métaux de transition : Influence de la structure et de la morphologie sur le comportement électrochimique dans les accumulateurs au lithium ; Université de Picardie Jules Verne, **2005**.
- [8] Maalej, W. Synthèse, caractérisations physico-chimiques et structurales, propriétés et structures magnétiques de sélénates et molybdates basiques de métaux de transition ; Université de Strasbourg, **2011**, p. 6-8.
- [9] Yang, S.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. *Electrochem. Comm.* **2001**, 3(9), 505.
- [10] Chen, J.; Whittingham, M.S. *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 855.
- [11] Meligrana, G.; Gerbaldi, C.; Tuel, A.; Bodoardo, S.; Penazzi, N. J. *Power Sources* **2006**, 160, 516.
- [12] Dokko, K.; Koizumi, S.; Nakano, H.; Kanamura, K. J. *Mater. Chem.* **2007**, 17, 4803.
- [13] Jin, B. and Gu, H. *Solid State Ionics* **2008**, 178, 1907.
- [14] Chen, J.; Vacchio, M.J.; Wang, S.; Chernova, N.; Zavalij, P.Y.; Whittingham, M.S. *Solid State Ionics* **2008**, 178, 1676.
- [15] Yang, S.; Song, Y.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 239.
- [16] Arnold, G.; Garche, J.; Hemmer, R.; Strobele, S.; Vogler, C.; Wohlfahrt-Mehrens, M. J. *Power Sources* **2003**, 119-121, 247.
- [17] Delacourt, C.; Poizot, P.; Levasseur, S.; Masquelier, C. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9(7), A352.
- [18] Delacourt, C.; Poizot, P.; Masquelier, C. Crystalline nanometric LiFePO_4 , **2008**, **WO/2007/000251**.
- [19] Brochu, F.; Guerfi, A.; Trottier, J.; Kopec, M.; Mauger, A.; Groult, H.; Julien C.M., Zaghib, K. J. *Power Sources* **2012**, 214, 1.

- [20] Gibot, P. et al. Nat. Mater. **2008**, 7, 741.
- [21] Chang, Z.; Liu, Y.; Tang, H.; Yuan, X. and Wang, H. Electrochem. and Solid-State Lett. **2011**, 14(6), A90.
- [22] Kingery, W. D.; Berg, M. J. Applied Physics **1955**, 26(10), 1205.
- [23] Morgan, D.; Van der Ven, A.; Ceder, G. Electrochem. Solid-State Lett. **2004**, 7, A30.
- [24] Islam, M. S.; Driscoll, D. J.; Fisher, C. A. J.; Slater, P. R. Chem. Mater. **2005**, 17, 5085.
- [25] Fisher, C. A. J.; Islam, M. S. J. Mater. Chem. **2008**, 18, 1209.

Chapitre III. Délithiation chimique de la phase olivine LiFePO_4

CHAPITRE III. DELITHIATION CHIMIQUE DE LA PHASE OLIVINE LiFePO_4	111
III.1 INTRODUCTION	113
III.2 CONDITIONS DE DELITHIATION ET METHODES DE CARACTERISATION	116
III.2.1 Protocole expérimental de délithiation	116
III.2.2 Caractérisations morphologiques des échantillons après délithiation chimique	119
III.2.3 Détermination des proportions de phases par caractérisations structurales et par analyses nucléaires	125
III.3 OPTIMISATION DE LA CINETIQUE DE DELITHIATION CHIMIQUE : IMPACT DE L'AGENT OXYDANT ET DU SOLVANT	132
III.3.1 Etude de la cinétique de délithiation de l'échantillon LFP-P	132
III.3.2 Etude de la cinétique de délithiation de l'échantillon LFP-H2	136
III.4 RESUME ET CONCLUSIONS	139
III.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	140

III.1 Introduction

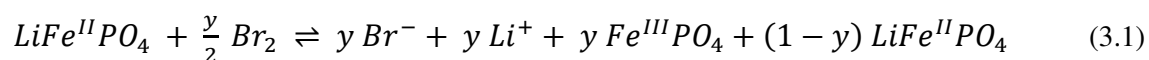
Depuis la synthèse et l'utilisation du LiFePO_4 comme matériau d'électrode positive par Padhi et al. [1] et Andersson et al. [2], les phénomènes d'insertion/désinsertion du lithium ont été largement étudiés durant le cyclage électrochimique des phases isostructurales FePO_4 et LiFePO_4 . La stabilité thermique de ces deux phases a été discutée. Alors que la phase triphylite LiFePO_4 est reconnue pour être stable à haute température (aux alentours de 900°C), la phase hétérosite FePO_4 a été définie comme peu stable à hautes températures à cause de l'agencement de la structure olivine [3,4]. En effet, les octaèdres FeO_6 fortement liés aux tétraèdres PO_4 par partage d'une arête génèrent de fortes contraintes. La phase trigonale FePO_4 de type quartz- β est la phase la plus stable connue à haute température. Elle est la seule forme allotropique présente à l'état naturel. Cette structure cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P3_12$. Elle consiste en un arrangement tridimensionnel de tétraèdres PO_4 et FeO_4 reliés par leurs sommets [5]. Toutes les autres formes allotropiques sont métastables et conduisent inévitablement à l'obtention de la phase FePO_4 quartz- α en température (entre 500°C et 900°C selon les variétés allotropiques). Rousse et al. [6] ont observé l'évolution de la structure de la phase hétérosite FePO_4 en température par diffraction des rayons X. Cette dernière est stable jusqu'à une température d'environ 620°C avec une expansion du volume de maille de 5%. Ces résultats sont en accords avec les mesures calorimétriques en milieu sels fondus montrant que la phase hétérosite FePO_4 est stable jusqu'aux alentours de 600°C [7,8]. L'extraction des ions Li^+ a cependant un impact sur l'environnement chimique de la structure olivine, comme le montrent les travaux de Burba et al [9] et Lemos et al [10]. Les vibrations moléculaires des groupements phosphates, analysées par spectroscopie infrarouge et Raman, s'avèrent différentes en présence de lithium.

L'intérêt de la phase FePO_4 de structure équivalente à celle de LiFePO_4 est qu'elle présente une charpente anionique stable pour l'insertion d'autres cations. Elle est notamment en bonne adéquation avec l'insertion réversible des ions Na^+ dont la faisabilité a récemment été démontrée [11-14], malgré un rayon cationique plus important que celui de l'ion Li^+ . De manière identique à la structure olivine de LiFePO_4 , la structure olivine de NaFePO_4 permet la mobilité unidirectionnelle des ions Na^+ selon l'axe b par la présence de canaux cationiques [15,16]. Le seul moyen d'obtenir la phase NaFePO_4 de type olivine est de procéder à l'insertion des ions Na^+ au sein de la phase olivine FePO_4 . Cependant, il est nécessaire d'obtenir en premier lieu le composé LiFePO_4 et d'en extraire les ions Li^+ afin de conserver la structure olivine d'accueil FePO_4 . Pour cela, les procédés de délithiation chimique ou de délithiation électrochimique sont utilisés.

Comme décrit dans le Chapitre I, la différence majeure entre la délithiation chimique et la délithiation électrochimique est que cette dernière met en jeu des effets collectifs par le biais des réseaux percolant [17]. Ainsi, les phases pauvres et riches en lithium seraient d'avantage réparties à l'échelle de l'électrode (système multi-particules) dans le cas de la délithiation électrochimique [18,19] alors qu'elles seraient plutôt réparties à l'échelle de la particule dans le cas de la délithiation chimique. On peut alors considérer que la délithiation chimique est assimilée à un modèle "Single-particle" ne mettant pas en jeu d'effets collectifs, car les particules sont indépendantes les unes des autres.

Cette partie est consacrée à l'étude de la délithiation chimique de LiFePO₄ sur les échantillons de LiFePO₄ préalablement synthétisés. Le but est de déterminer l'impact de la morphologie et de la structure des matériaux sur la cinétique et les mécanismes de délithiation, et d'effectuer une comparaison avec les travaux de la littérature [20-22].

Le principe de la délithiation chimique est basé sur l'oxydation d'un matériau, présent à l'état réduit, par un agent oxydant de potentiel d'oxydo-réduction supérieur. Dans le cas du matériau LiFePO₄, cette réaction conduit à l'oxydation du Fe II en Fe III et permet ainsi d'extraire les ions lithium. L'équation (3.1) traduit la réaction de délithiation chimique du LiFePO₄ avec le dibrome comme agent oxydant.



Les agents oxydants communément utilisés pour délithier LiFePO₄ sont le persulfate de potassium (K₂S₂O₈) [23], le tétrafluoroborate de nitrosonium (NOBF₄) ou l'hexafluorophosphate de nitrosonium (NOPF₆) et le tétrafluoroborate de nitronium (NO₂BF₄) ou l'hexafluorophosphate de nitronium (NO₂PF₆) [24]. Ces agents oxydants possèdent des potentiels standards d'oxydo-réduction relativement élevés (entre 4,7 V et 5,1 V vs. Li⁺/Li) par rapport à celui du couple FePO₄/LiFePO₄.

Lors de la première étude de LiFePO₄ en tant que matériaux d'électrode positive, Padhi et al. [1] ont procédé à sa délithiation chimique en utilisant NO₂PF₆ (E°_{NO₂⁺/NO₂} = 5,1 V vs. Li⁺/Li), mais également en utilisant du dibrome (Br₂) de potentiel d'oxydo-réduction bien plus faible (E°_{Br₂/Br⁻} = 4,1 V vs. Li⁺/Li).

L'inconvénient principal de ces différents agents oxydants est leur haute toxicité ainsi que leur réactivité importante. Le diiode (E°_{I₂/I⁻} = 3,5 V vs. Li⁺/Li), par exemple, est un halogène moins agressif que le dibrome, qui peut également être utilisé comme agent oxydant. Il possède l'avantage d'être non toxique pour la santé et l'environnement. Cependant, son potentiel n'est que légèrement supérieur à celui de FePO₄/LiFePO₄ (3,45 V vs. Li⁺/Li). C'est pourquoi, il a été très peu étudié.

Le but de cette étude est d'analyser et de comparer la cinétique de délithiation chimique des échantillons de LiFePO_4 préalablement synthétisés par voie hydrothermale et précipitation, selon leur morphologie et selon les conditions de délithiation utilisées (agent oxydant, solvant). Nous chercherons également à optimiser les conditions de délithiation en vue d'utiliser un agent oxydant moins toxique, tel que le diiode.

Pour cela, la détermination de la cinétique de délithiation des différents échantillons passe par une quantification précise du taux de lithium. Le lithium étant un élément léger et parfois présent en très faible quantité pour des délithiations quasi-complètes, les analyses structurales (DRX) ont été combinées à des analyses chimiques élémentaires, comme la microsonde nucléaire.

III.2 Conditions de délithiation et méthodes de caractérisation

III.2.1 Protocole expérimental de délithiation

Les échantillons de LiFePO_4 , synthétisés par méthode hydrothermale ou par précipitation, ont été délithiés chimiquement. Différentes conditions de délithiation ont été testées, telles que la nature de l'agent oxydant : I_2 , Br_2 ou NO_2BF_4 (Figure 3. 1), l'excès d'agent oxydant par rapport à la quantité de LiFePO_4 , le solvant (chloroforme ou acétonitrile) et le temps de réaction.

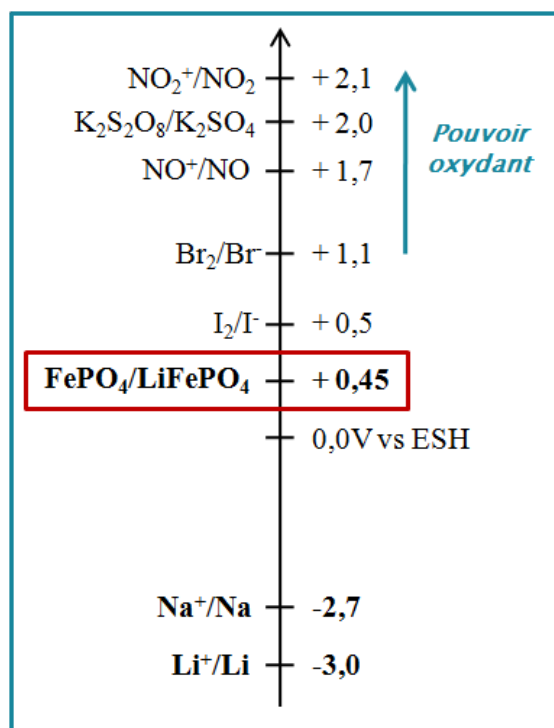


Figure 3. 1 : Classification des différents agents oxydants selon leur potentiel standard d'oxydo-réduction estimé dans l'acétonitrile par rapport à l'ESH, inspiré des travaux de Wizansky et al. [24].

Le protocole expérimental de délithiation chimique est simple. La matière active (LiFePO_4) sous forme de poudre est introduite dans une solution contenant l'agent oxydant solubilisé en milieu organique. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante durant le temps souhaité de réaction. La réaction peut s'effectuer sous air avec l'utilisation des agents oxydants Br_2 ou I_2 ; elle s'effectue sous atmosphère inerte avec l'utilisation de l'agent oxydant NO_2BF_4 (expérience typiquement réalisée en boîte à gants). Après réaction, le mélange est séparé par centrifugation à une vitesse de 5000 tours par minute puis rincé dans l'acétonitrile 4 fois pendant 10 minutes. La poudre obtenue est séchée à 120°C sous vide.

Les Tableaux 3. 1 et 3. 2 présentent les protocoles de délithiation chimique suivis sur les échantillons LiFePO_4 issus de la synthèse par précipitation et par méthode hydrothermale respectivement.

Tableau 3. 1 : Protocoles de délithiation pour LiFePO_4 synthétisé par précipitation.

Echantillon	Agent oxydant	Excès	Solvant	Temps de réaction
Echantillon d'origine LFP-P synthétisé par précipitation _ recuit à 600°C – 3h (5% H_2 - Ar)				
LFP-P-D1	Br_2 $(E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = 1,1$ V/ESH)	$\approx 1,5$	Acétonitrile	24h
LFP-P-D2				48h
LFP-P-D3				96h
LFP-P-D4		35	Chloroforme	24h
LFP-P-D5				
LFP-P-D6	NO_2BF_4 $(E^\circ_{\text{NO}_2^+/\text{NO}_2} = 2,1$ V/ESH)	$\approx 1,5$	Acétonitrile	

Tableau 3. 2 : Protocoles de délithiation pour LiFePO₄ synthétisé par méthode hydrothermale.

Echantillon	Agent oxydant	Excès	Solvant	Temps de réaction
Echantillon d'origine LFP-H2 synthétisé par voie hydrothermale avec le précurseur de phosphate NH ₄ H ₂ PO ₄ _ recuit à 500°C – 1h (5% H ₂ - Ar)				
LFP-H2-D1	Br ₂	≈ 1,5	Acétonitrile	5 min
LFP-H2-D2				15 min
LFP-H2-D3				35 min
LFP-H2-D4				1 h
LFP-H2-D5				6 h
LFP-H2-D6			24 h	
LFP-H2-D7				
LFP-H2-D8	NO ₂ BF ₄			Acétonitrile
LFP-H2-D9	I ₂ (E° _{12/I₋} = 0,5 V/ESH)	≈ 35	Chloroforme	6 h
LFP-H2-D10				24 h
LFP-H2-D11				30 h
Echantillon d'origine LFP-H3 synthétisé par voie hydrothermale avec le précurseur de phosphate H ₃ PO ₄ _ recuit à 500°C – 1h (5% H ₂ - Ar)				
LFP-H3-D1	Br ₂	≈ 1,5	Acétonitrile	24 h

Les échantillons d'origine sont rappelés sous l'entête des tableaux. Les échantillons délithiés gardent le nom de l'échantillon d'origine suivi de "D" et d'un chiffre s'incrémentant suivant le protocole de délithiation.

III.2.2 Caractérisations morphologiques des échantillons après délithiation chimique

Après délithiation chimique, les échantillons obtenus ont été caractérisés de la même manière que les échantillons de LiFePO_4 originels. De façon à mettre en évidence d'éventuelles évolutions microstructurales, la morphologie de ces échantillons a été observée par imagerie MEB et a été corrélée aux analyses effectuées par granulométrie laser et aux mesures de surfaces spécifiques par adsorption d'azote (Méthode BET).

Dans un premier temps, la Figure 3. 2 présente les clichés MEB de l'échantillon **LFP-H3** avant et après la délithiation chimique réalisée dans des conditions "classiques", c'est-à-dire avec le dibrome comme agent oxydant dans l'acétonitrile pendant 24 h.

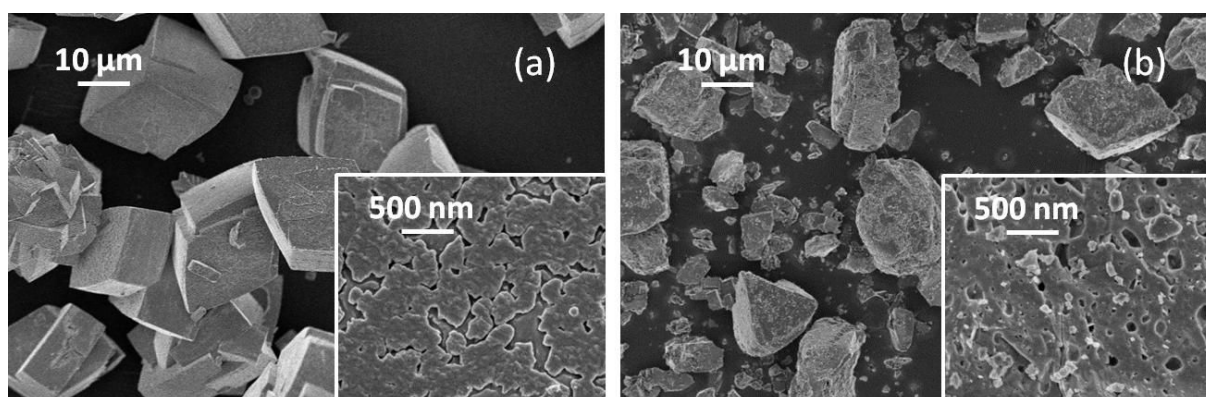


Figure 3. 2 : Images MEB réalisées sur l'échantillon LFP-H3 (a) avant et (b) après délithiation.

D'après ces clichés MEB, la différence de microstructure entre LFP-H3 avant et après délithiation chimique est flagrante. En effet, les particules micrométriques de type "calissons" (Figure 3. 2-a) ont été fortement attaquées par le dibrome, montrant une surface très irrégulière comme érodée avec des éclatements après délithiation chimique (Figure 3. 2-b). La longueur de la grande diagonale des "calissons" est passée de $28,0 \mu\text{m} \pm 3,3 \mu\text{m}$ à $10,8 \mu\text{m} \pm 6,1 \mu\text{m}$ (moyenne réalisée sur une centaine de mesures). Cela met en évidence l'éclatement des particules micrométriques conduisant à des particules de tailles plus faibles avec une distribution de taille plus large.

La distribution granulométrique en volume de l'échantillon LFP-H3 avant et après délithiation confirme la diminution des tailles de particules et l'élargissement de la dispersion en tailles (Figure 3. 3).

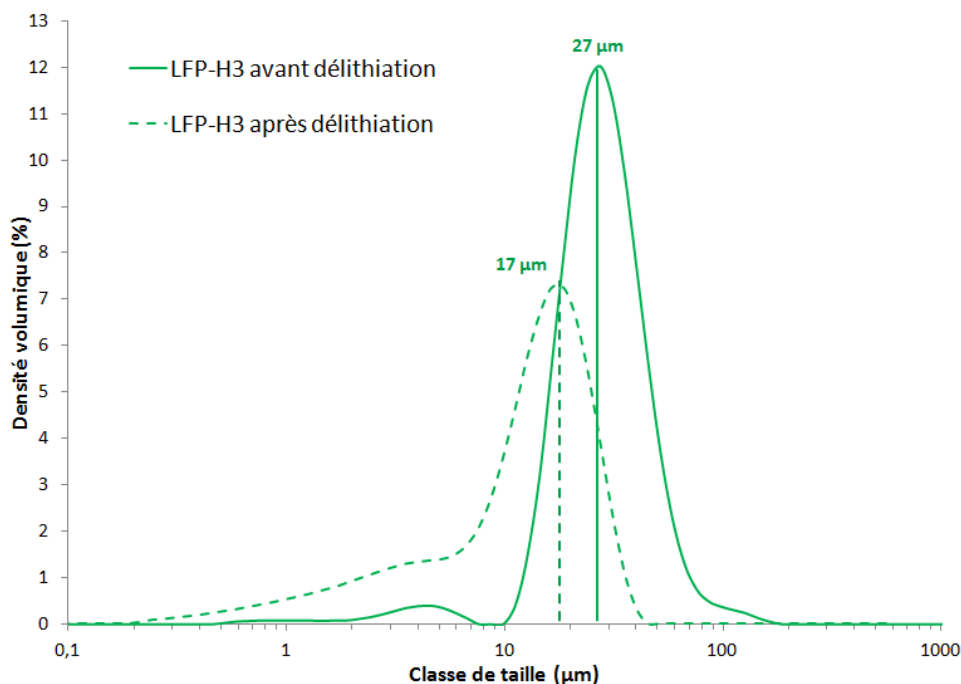


Figure 3. 3 : Distribution granulométrique en volume sur l'échantillon LFP-H3 avant (trait plein) et après délithiation (trait pointillé).

En effet, les "calissons" sont oxydés fortement jusqu'à la fracture, conduisant à des particules de tailles et de formes diverses. De plus, la surface des échantillons LFP-H3 avant et après délithiation a été observée à plus grande échelle (zooms des Figure 3. 2-a et b). Elle apparaît beaucoup plus poreuse et irrégulière après délithiation. Les mesures de surface spécifique par méthode BET confirment cette diminution globale de taille des particules puisque la valeur obtenue sur l'échantillon avant délithiation augmente de $0,44 \text{ m}^2/\text{g}$ à $0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ après délithiation. La porosité présente à la surface de ces particules contribue à l'augmentation de la surface spécifique. Celle-ci n'est donc pas représentative de la taille des particules observée au MEB. Ainsi, la délithiation chimique altère la morphologie de l'échantillon LFP-H3 de manière considérable et engendre probablement de très fortes contraintes au sein des particules polycristallines.

Dans un second temps, la Figure 3. 4 présente les clichés MEB des échantillons **LFP-H2** et **LFP-P** avant et après la délithiation chimique réalisée dans les mêmes conditions que l'échantillon LFP-H3.

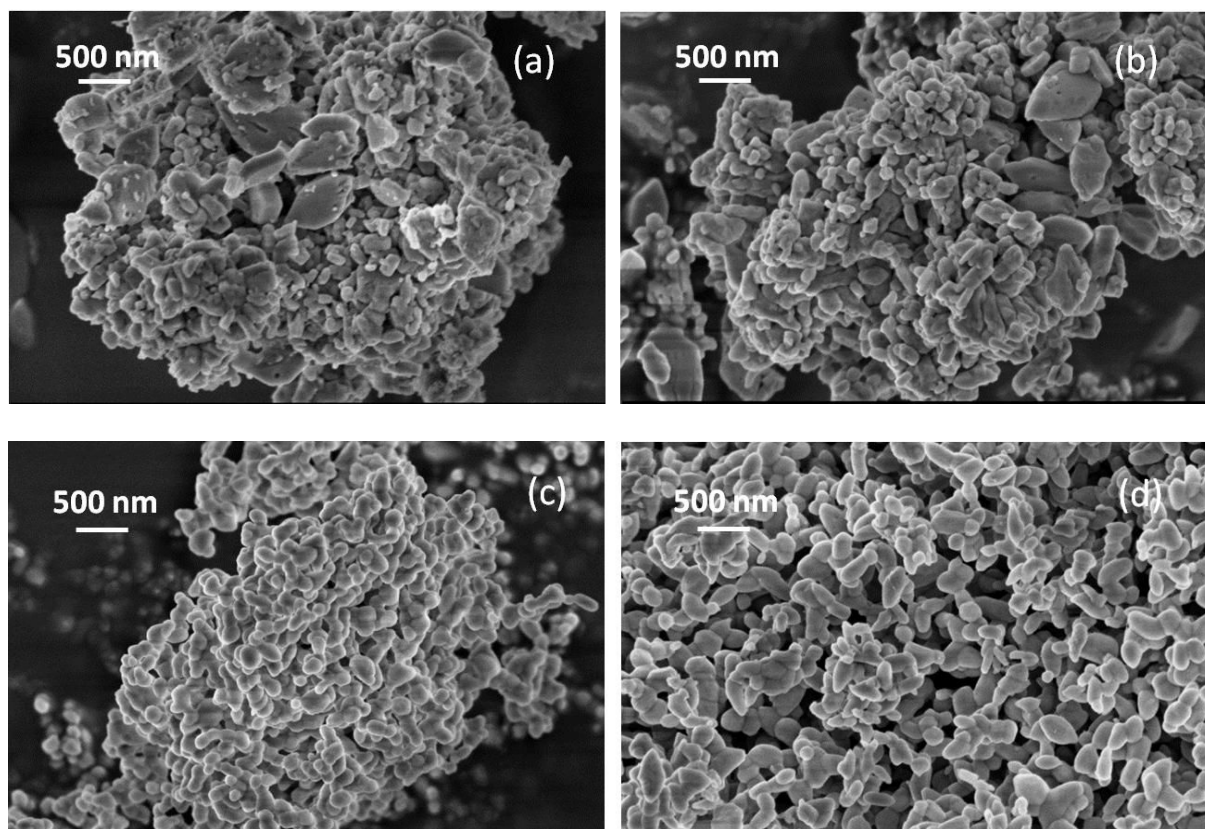


Figure 3. 4 : Images MEB réalisées sur l'échantillon LFP-H2 (a) avant et (b) après délithiation ; et sur l'échantillon LFP-P (c) avant et (d) après délithiation.

Contrairement à l'échantillon LFP-H3, la microstructure des échantillons LFP-H2 et LFP-P ne semble pas avoir été altérée de manière visible. La microstructure de l'échantillon LFP-H2 est quasiment identique après délithiation, on retrouve une population bidispersée composée de plaquettes et de petites particules en forme de "bâtonnets" fortement agrégées par endroit. Néanmoins, en observant la surface des particules de l'échantillon LFP-P à grande échelle, on constate des différences selon les conditions de délithiation (Figure 3. 5).

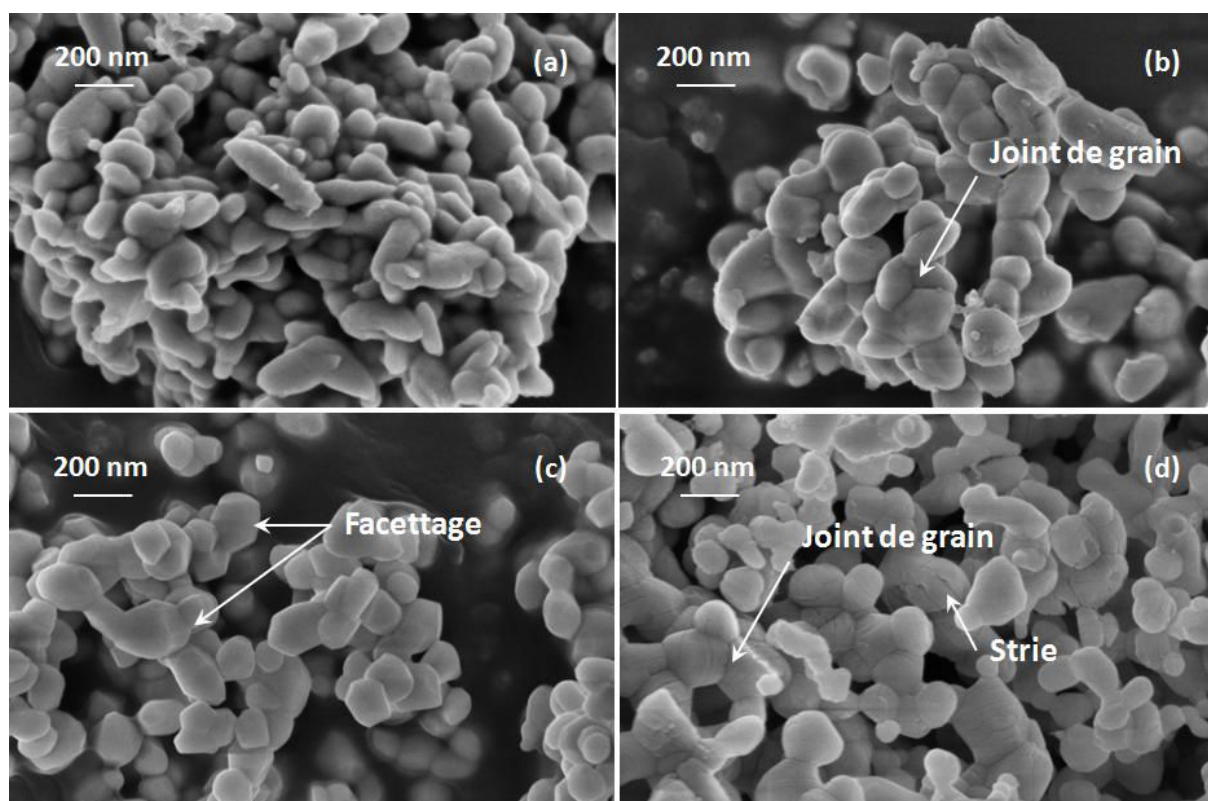


Figure 3. 5 : Images MEB réalisées sur l'échantillon LFP-P après délithiation (a) avec du Br_2 dans l'acétonitrile en 24 h (LFP-P-D1), (b) en 96 h (LFP-P-D3), (c) avec du NO_2BF_4 (LFP-P-D6), (d) avec du Br_2 en large excès dans le chloroforme (LFP-P-D5).

Dans les conditions "classiques" de délithiation, l'augmentation du temps de réaction de 24 h à 96 h met en évidence une séparation plus nette des particules révélant les joints de grains et amène à un détachement de certaines particules des agglomérats (Figure 3. 5-a et b). L'utilisation de conditions de délithiation plus agressives, avec NO_2BF_4 , semble facetter les particules selon des directions cristallographiques précises (éclatement de particules) (Figure 3. 5-c). Dans le cas de l'échantillon LFP-P-D5, également délithié dans des conditions agressives avec un fort excès de dibrome ($\times 35$) dans le chloroforme, il est possible d'observer des stries très fines à la surface des sphéroïdes, ainsi que l'éclatement des joints de grains (Figure 3. 5-d). Les particules sont cependant bien moins facettées que dans le cas de l'échantillon LFP-P-D6 délithié avec du NO_2BF_4 .

La formation de ces stries pourrait correspondre aux relaxations de contraintes dues à l'extraction "rapide" des ions lithium de la structure olivine selon la direction cristallographique [010]. Le facettage des particules dans les conditions agressives de délithiation traduirait le détachement de cristallites liées initialement entre elles par des joints de grains.

En accord avec ces observations microstructurales, les distributions granulométriques en volume

(Figure 3. 6) mesurées par granulométrie laser montrent une diminution de la taille des agglomérats lorsque les conditions de délithiation chimique deviennent plus longues ou agressives (excès important de dibrome dans le chloroforme).

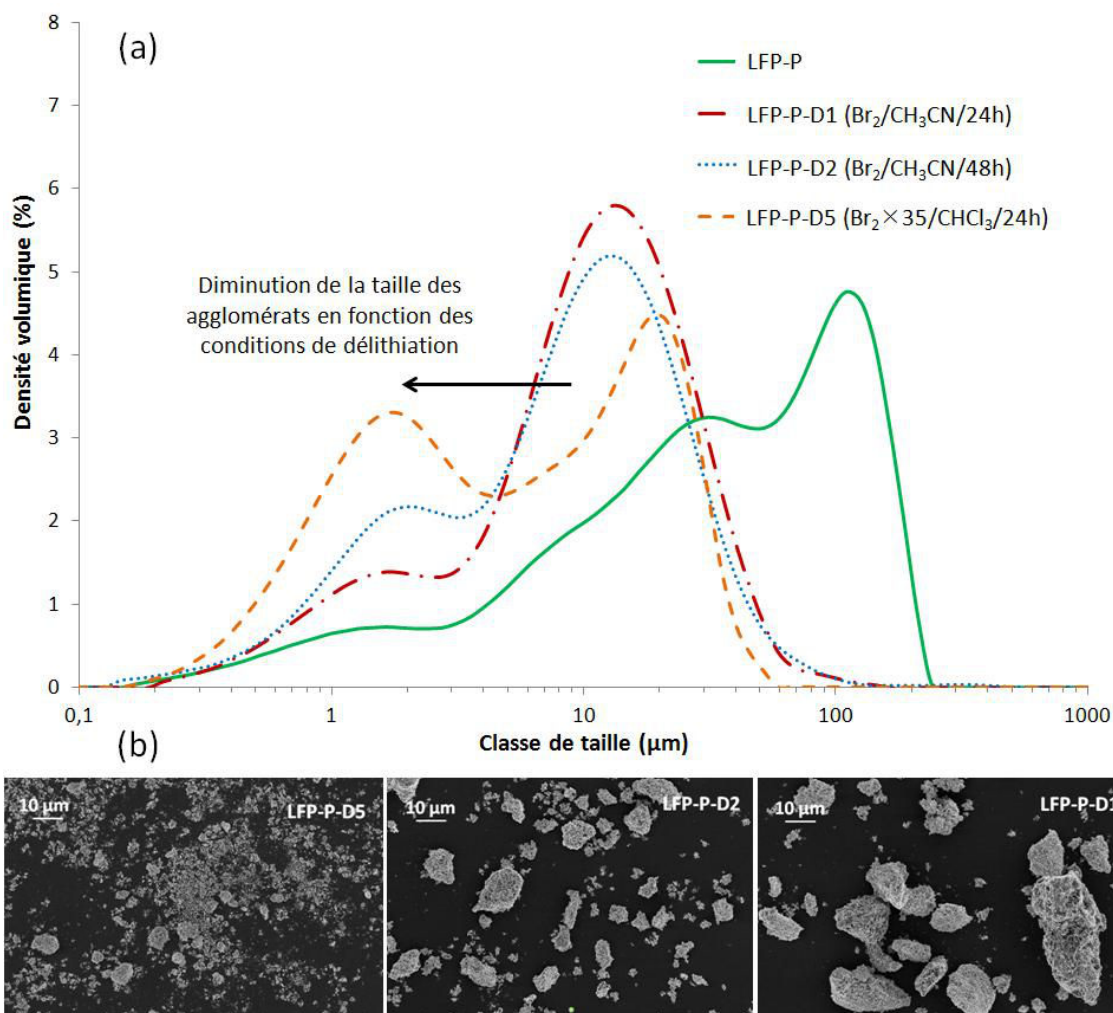


Figure 3. 6 : (a) Distribution granulométrique en volumes des échantillons LFP-P avant délithiation, LFP-P-D1 délithié avec du Br_2 dans l'acétonitrile en 24 h, LFP-P-D2 délithié en 48 h, et LFP-P-D5 délithié avec un excès de dibrome dans le chloroforme. (b) Images MEB correspondantes : de gauche à droite : échantillons LFP-P-D5, LFP-P-D2 et LFP-P-D1.

Pour l'échantillon LFP-P constitué initialement d'agglomérats pouvant être supérieurs à 100 μm , la population disparate possède une distribution de tailles plus étroite centrée autour de deux pics à 15 μm et à 2 μm après délithiation. L'augmentation du temps de délithiation accroît la population ayant de faibles tailles d'agglomérats ($\approx 2 \mu\text{m}$) en densité volumique par rapport à la population de plus fortes tailles d'agglomérats ($\approx 15 \mu\text{m}$).

Des conditions agressives de délithiation, notamment avec l'utilisation d'un fort excès de dibrome, ont également tendance à provoquer l'éclatement des agglomérats. A noter que l'agitation magnétique

effectuée durant le procédé de délithiation et la séparation des poudres par centrifugation peut également contribuer à leur désagglomération.

Des mesures de surface spécifique ont été réalisées par adsorption de gaz suivant la méthode BET. Le Tableau 3. 3 résume les valeurs de surface spécifique mesurées pour l'échantillon LFP-P avant et après délithiation selon différentes conditions de délithiation.

Tableau 3. 3 : Surface spécifique des échantillons LFP-H2 et LFP-P avant et après délithiation chimique.

Echantillons LiFePO_4	Surface spécifique avant délithiation (m^2/g)	d_{BET} (μm)	Echantillons délithiés	Conditions de délithiation	Surface spécifique après délithiation (m^2/g)	d_{BET} (μm)
LFP-H2	7,5 +/- 0,5	0,22	LFP-H2-D3	$\text{Br}_2/\text{ACN}/6\text{h}$	8,0 +/- 0,5	0,21
LFP-P	5,7 +/- 0,5	0,29	LFP-P-D1	$\text{Br}_2/\text{ACN}/24\text{h}$	8,7 +/- 0,5	0,19
			LFP-P-D6	$\text{NO}_2\text{BF}_4/\text{ACN}/24\text{h}$	9,1 +/- 0,5	0,18
			LFP-P-D3	$\text{Br}_2/\text{ACN}/96\text{h}$	10,1 +/- 0,5	0,17

Dans le cas de l'échantillon LFP-P, les valeurs de surface spécifique augmentent avec l'agressivité de la délithiation (durée, agent oxydant). En effet, les particules fortement liées sont séparées au niveau des joints de grains (Figure 3. 6). La délithiation chimique doit engendrer de très fortes contraintes entre les cristallites orientées différemment au niveau des joints de grains. L'éclatement des joints de grains permettrait la relaxation des contraintes emmagasinées lors de la délithiation.

III.2.3 Détermination des proportions de phases par caractérisations structurales et par analyses nucléaires

Comme décrit dans la littérature, la délithiation du matériau LiFePO_4 passe généralement par l'intermédiaire de deux phases et non d'un gradient de concentration traduisant la présence de solution solide Li_xFePO_4 . Lorsqu'un échantillon est partiellement délithié, que ce soit par délithiation chimique ou électrochimique, la présence simultanée des deux phases LiFePO_4 et FePO_4 a été mise en évidence. Ainsi, la phase LiFePO_4 est nommée "phase riche en lithium" ou "phase lithiée" et la phase FePO_4 est nommée "phase pauvre en lithium" ou "phase délithiée".

Les proportions des phases lithiées et délithiées au sein des échantillons, décrits dans Tableaux 3. 1 et 3. 2, ont été déterminées par deux approches distinctes. La première approche est une méthode structurale utilisant la diffraction des rayons X pour obtenir le rapport des proportions molaires entre les deux phases cristallisées. La deuxième approche est basée sur une analyse chimique qui permet de doser directement l'élément lithium. Comme le lithium est un élément très léger, il n'est pas détectable par les techniques classiques de caractérisation comme l'analyse par spectrométrie dispersive en énergie des rayons X (EDX). Nous avons mis en œuvre une technique de caractérisation originale et adaptée pour détecter de faibles quantités de l'élément lithium par faisceaux d'ions utilisant la microsonde nucléaire.

Dans cette partie sont présentées l'utilisation et la corrélation de ces deux techniques pour obtenir une estimation précise des pourcentages de phases délithiée et lithiée.

III.2.3.1 Quantification des phases lithiée et délithiée par analyse structurale par la méthode Rietveld

Après délithiation chimique, les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X dans les mêmes conditions que les échantillons LiFePO_4 . Les proportions relatives des deux phases ont été déterminées par affinement Rietveld selon la procédure décrite en Annexe 1. Les facteurs d'échelle des phases présentes ont été ajustés ainsi que les positions atomiques. A titre d'exemple, la Figure 3. 7 montre les diffractogrammes de deux échantillons obtenus après délithiation de l'échantillon LFP-P. La délithiation chimique a été effectuée avec l'agent oxydant Br_2 dans l'acétonitrile pendant 48 h pour l'échantillon LFP-P-D2 et pendant 96 h pour l'échantillon LFP-P-D3.

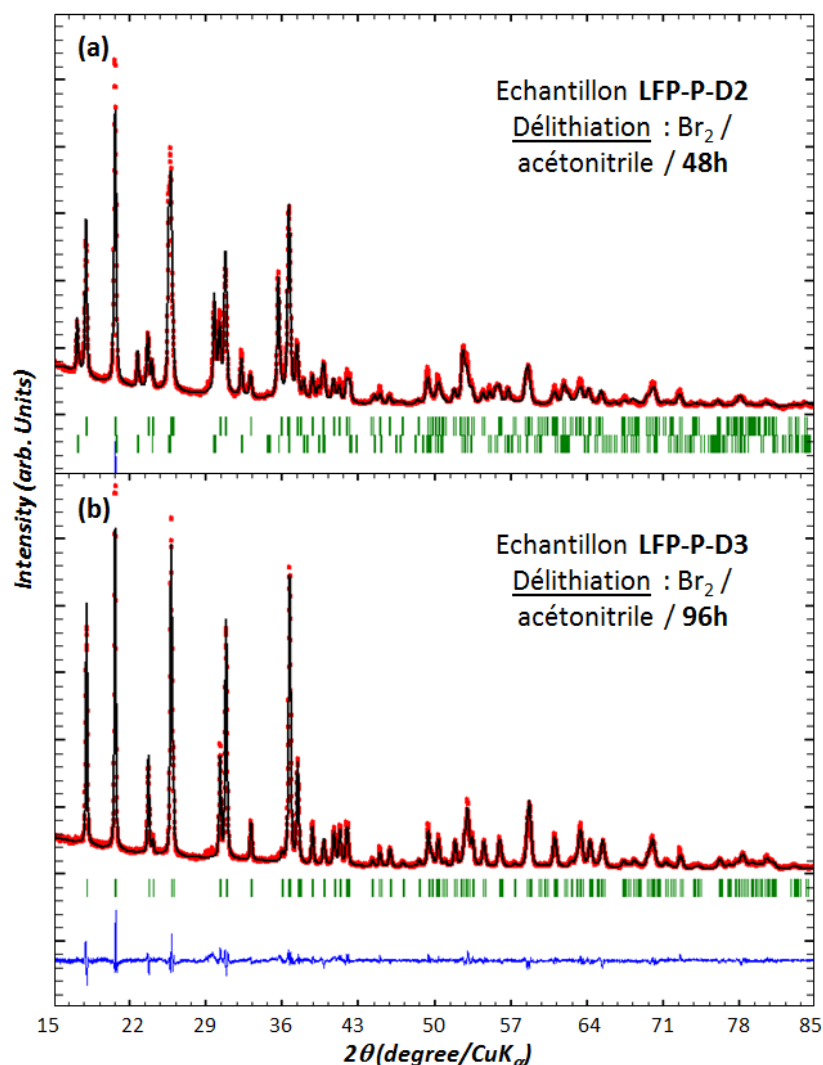


Figure 3. 7 : *Diffractogrammes de l'échantillon LFP-P (a) partiellement délithié en 48h (échantillon LFP-P-D2) et (b) complètement délithié en 96h (échantillon LFP-P-D3).*

Grâce à une très bonne statistique de comptage, les affinements réalisés à l'aide du logiciel Full Prof sont en très bon accord avec les diffractogrammes expérimentaux (Annexe 3). En effet, les facteurs de confiance et le χ^2 sont faibles (inférieurs à 5), témoignant d'une bonne qualité d'affinement sur l'ensemble des échantillons.

Le diffractogramme de l'échantillon LFP-P-D2 (Figure 3. 7-a) montre la présence des deux phases FePO_4 et LiFePO_4 après 48 h de délithiation. Les affinements des facteurs d'échelle et des positions atomiques par la méthode Rietveld ont permis de déterminer le ratio $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ égal à environ 40 : 60 pour l'échantillon LFP-P-D2. L'échantillon LFP-P-D3 (Figure 3. 7-b), quant à lui, semble complètement délithié en 96 h. Il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence de la phase LiFePO_4 par diffraction des rayons X. Nous avons réalisé la même approche sur l'ensemble des échantillons.

III.2.3.2 Quantification du taux de lithium restant par la microsonde nucléaire

D'autre part, la proportion de lithium restant au sein des échantillons délithiés a été déterminée à l'aide de la microsonde nucléaire du Laboratoire d'Etude des Éléments Légers basé au CEA de Saclay en collaboration avec le Dr. S. Surblé. Le principe de la microsonde et les conditions d'expérimentation sont décrits en Annexe 4. Après calibration de l'instrument avec les différents échantillons témoins, les éléments Fe, P et Li composants nos échantillons, ainsi que l'oxygène et le carbone, ont été dosés à l'aide des différentes techniques d'analyse : PIXE (Proton Induced X-ray Emission), RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), NRA (Nuclear Reaction Analysis) et PIGE (Proton Induced Gamma Emission). A titre d'exemple, les spectres d'énergies obtenus par les méthodes RBS et PIGE sont représentés en Figure 3. 8 pour les éléments Fe, P, O et Li pour la méthode RBS, et uniquement pour le lithium avec la méthode PIGE.

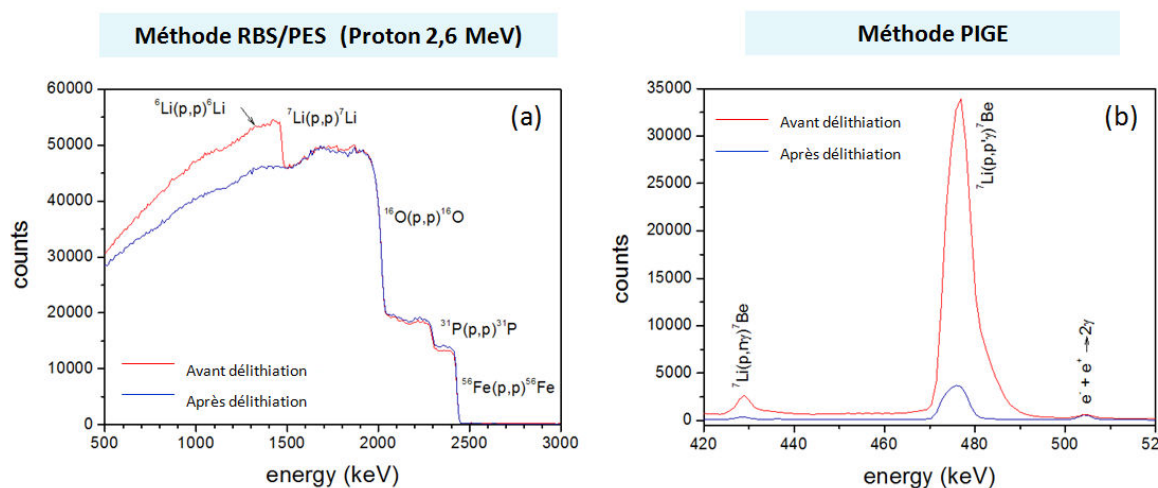


Figure 3. 8 : Spectres d'énergie issus des techniques combinées RBS et PIGE. Identification du lithium (a) par émission des protons rétrodiffusés vers 1600 keV pour la méthode RBS, (b) et par émission des rayons γ vers 470 keV pour la méthode PIGE, pour un échantillon non délithié (courbe rouge) et après délithiation (courbe bleue).

Ces deux techniques combinées permettent ainsi de quantifier de faible taux de lithium restant au sein des échantillons. En particulier, la méthode PIGE utilisant un détecteur de rayons γ peut déterminer de manière quantitative ($\pm 2\%$) le lithium non détecté par affinement des diffractogrammes des rayons X.

Des cartographies de l'élément lithium ont également été réalisées à l'aide des détecteurs PIGE et NRA par un balayage $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ avec un faisceau de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Sur la Figure 3. 9, elles permettent, entre

autre, d'observer la diminution du taux moyen de lithium en fonction du temps de délithiation.

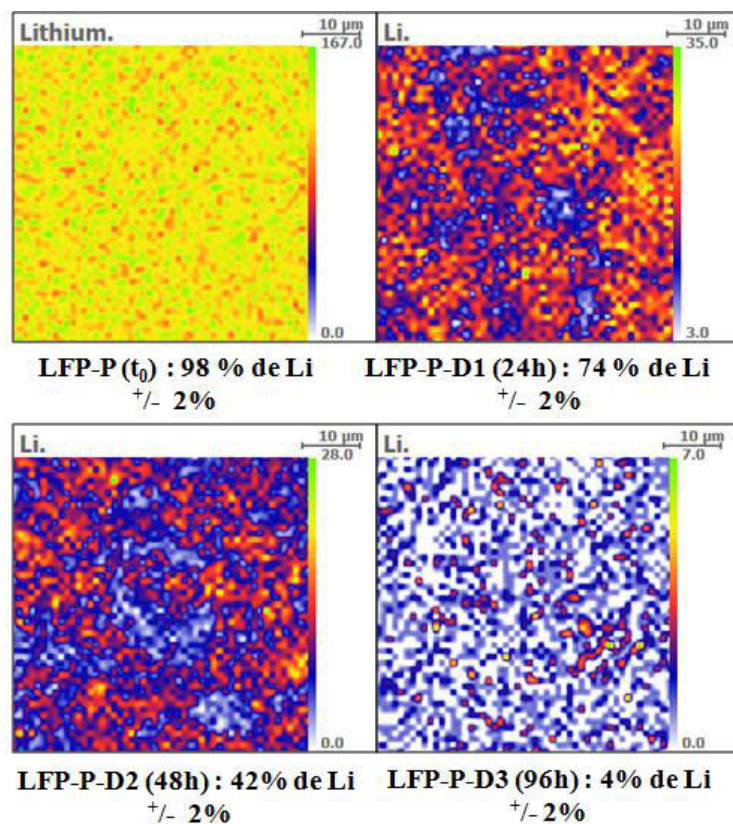


Figure 3. 9 : Cartographie de l'élément lithium au sein d'échantillons de LiFePO_4 à différents temps de délithiation.

Dans le cas de l'échantillon LFP-P, ces cartographies montrent que la délithiation est quasiment complète en 96 h et semble relativement homogène à l'échelle observée. La microsonde nucléaire est une technique d'analyse élémentaire non destructive très intéressante pour la détection de l'élément lithium. Elle s'avère très complémentaire de la diffraction des rayons X pour quantifier le taux de délithiation.

III.2.3.3 Corrélation de ces deux techniques pour déterminer les proportions des phases lithiées et délithiées

Les proportions obtenues par les deux méthodes sont comparées dans le Tableau 3. 4 pour l'échantillon LFP-P et dans le Tableau 3. 5 pour les échantillons LFP-H2 et LFP-H3.

Tableau 3. 4 : Proportions des phases en présence déterminées par analyses structurales (méthode Rietveld) et analyses chimiques (microsonde nucléaire) selon différentes conditions de délithiation pour l'échantillon **LFP-P** (synthèse par précipitation).

Echantillons	Conditions de délithiation	Temps de délithiation (h)	Phases en présence	Proportion de LiFePO ₄ (+/-2%) Méthode Rietveld	Taux de lithium restant (+/-2%) Analyses nucléaires
LFP-P		0	LiFePO ₄	100%	100%
LFP-P-D1	Br₂ / Acétonitrile	24	FePO₄ + LiFePO₄	77%	74%
LFP-P-D2		48	FePO ₄ + LiFePO ₄	40%	42%
LFP-P-D3		96	FePO ₄	ND*	4%
LFP-P-D4	Br ₂ / Chloroforme	24	FePO ₄ + LiFePO ₄	64%	
LFP-P-D5	Br ₂ excès / Chloroforme	24	FePO ₄ + LiFePO ₄	30%	
LFP-P-D6	NO ₂ BF ₄ / Acétonitrile	24	FePO ₄	ND	

* ND : non détecté

D'après le Tableau 3. 4, nous pouvons noter une bonne corrélation entre les proportions déterminées par affinement de structure selon la méthode Rietveld et par analyses nucléaires. En effet, l'écart relatif entre ces deux mesures est inférieur à 4%. Le taux de lithium détecté correspond au taux de phase LiFePO₄ restante au sein de l'échantillon délithié, en considérant que l'on ait un système biphasé et que l'échantillon ne comporte pas de phase amorphe lithiée ou de solution solide Li_xFePO₄. Cependant, la détermination des proportions via les analyses structurales devient délicate pour de faibles quantités de phase minoritaire (inférieure à 5% environ) car la faible intensité des pics limite la précision des affinements de structure et, par ailleurs, on peut supposer l'existence de domaines de solution solide partielle comme discuté ultérieurement. Les analyses nucléaires utilisant la microsonde présentent un grand intérêt dans ce cas précis. Du fait du temps important des expériences et surtout du

dépouillement et des analyses des résultats, la microsonde nucléaire a uniquement été utilisée pour déterminer les faibles taux de lithium de certains échantillons.

Pour l'échantillon LFP-H2, presque intégralement délithié comme illustré dans le Tableau 3. 5, la microsonde nucléaire a permis de détecter de très faibles taux de lithium restant pour différents procédés de délithiation.

Tableau 3. 5 : Proportions des phases en présence déterminées par analyses structurales (Méthode Rietveld) et analyses chimiques (microsonde nucléaire) selon différentes conditions de délithiation pour l'échantillon **LFP-H2** (synthèse par méthode hydrothermale _ $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ comme précurseur de phosphate utilisé) et l'échantillon **LFP-H3** (synthèse par méthode hydrothermale _ H_3PO_4 comme précurseur de phosphate utilisé).

Echantillons	Conditions de délithiation	Temps de délithiation (h)	Phases en présence	Proportion de LiFePO_4 (+/-2%) Méthode Rietveld	Taux de lithium restant (+/-2%) Analyses nucléaires
LFP-H2		0	LiFePO_4	100%	98%
LFP-H2-D1	Br_2 / Acétonitrile	0,08	FePO_4 + LiFePO_4	35%	
LFP-H2-D2		0,25	FePO_4 + LiFePO_4	29%	
LFP-H2-D3		0,58	FePO_4 + LiFePO_4	ND*	
LFP-H2-D4		1	FePO_4	ND	
LFP-H2-D5		6	FePO_4	ND	
LFP-H2-D6		24	FePO_4	ND	9%
LFP-H2-D7	Br_2 / Chloroforme	24	FePO_4	ND	< 2%
LFP-H2-D8	NO_2BF_4 / Acétonitrile	24	FePO_4	ND	4%
LFP-H2-D9	I_2 excès / Chloroforme	6	FePO_4 + LiFePO_4	87%	
LFP-H2-D10		24	FePO_4 + LiFePO_4	33%	
LFP-H2-D11		30	FePO_4	ND	
LFP-H3		0	LiFePO_4	100%	
LFP-H3-D1	Br_2 / Acétonitrile	24	LiFePO_4	FePO_4 ND	

*ND : non détecté

En effet, pour la plupart des échantillons délithiés issus de l'échantillon LFP-H2, la proportion de phase LiFePO_4 n'est pas détectable par diffraction des rayons X. Ainsi ces deux approches sont en bon accord et complémentaires.

Tout d'abord, on constate que le taux de délithiation n'est pas le même selon les conditions de délithiation. Le pouvoir oxydant et le solvant ont une influence sur la cinétique de délithiation.

Par ailleurs, la cinétique de délithiation est différente pour les trois échantillons LFP-H3, LFP-H2 et LFP-P délithiés dans des conditions similaires. En effet, d'après les valeurs en rouge des Tableau 3. 4 et Tableau 3. 5, on remarque que l'échantillon LFP-H2 est presque complètement délithié alors que l'échantillon LFP-P n'est que partiellement délithié avec du dibrome dans l'acétonitrile pendant 24h. Quant à l'échantillon LFP-H3, la délithiation chimique ne semble pas avoir été efficace puisque la phase FePO_4 n'a pas été détectée par analyses structurales. Cet échantillon possède une microstructure polycristalline formée de particules de types "calissons" de taille micrométrique. Alors que les particules des échantillons LFP-H2 et LFP-P sont nanométriques et monocristallines. De plus, la proportion importante de défauts d'antisite au sein de l'échantillon LFP-H3 peut expliquer la difficulté à le délithier chimiquement. Ces défauts pourraient contribuer à l'éclatement des cristallites (80 nm) au sein des particules polycristallines (longueur de la grande diagonale de 28 μm) lors de la délithiation chimique. Au vue de ces résultats, il est donc intéressant d'étudier de manière approfondie la cinétique de délithiation des échantillons de LiFePO_4 selon les conditions de délithiation et selon la texture des matériaux.

III.3 Optimisation de la cinétique de délithiation chimique : impact de l'agent oxydant et du solvant

Cette partie présente l'influence de l'agent oxydant et du solvant sur le taux de délithiation des deux échantillons LFP-H2 et LFP-P. Ces échantillons ont été délithiés suivant les différents protocoles décrits dans les Tableaux 3. 1 et 3. 2. Ces protocoles font intervenir plusieurs agents oxydants dont le potentiel d'oxydoréduction varie entre 0,5 V/ESH et 2,1 V/ESH. Deux solvants ont également été employés comme milieu réactionnel : l'acétonitrile communément utilisée et le chloroforme.

III.3.1 Etude de la cinétique de délithiation de l'échantillon LFP-P

L'échantillon LFP-P se retrouve partiellement délithié selon différentes conditions de délithiation. Il est donc possible de suivre la cinétique de délithiation de cet échantillon. La Figure 3. 10 illustre l'évolution de la proportion de FePO_4 en fonction du temps pour des conditions "classiques" de délithiation, c'est à dire en utilisant le Br_2 comme agent oxydant dans l'acétonitrile, et pour d'autres conditions de délithiation permettant d'accélérer la cinétique de réaction.

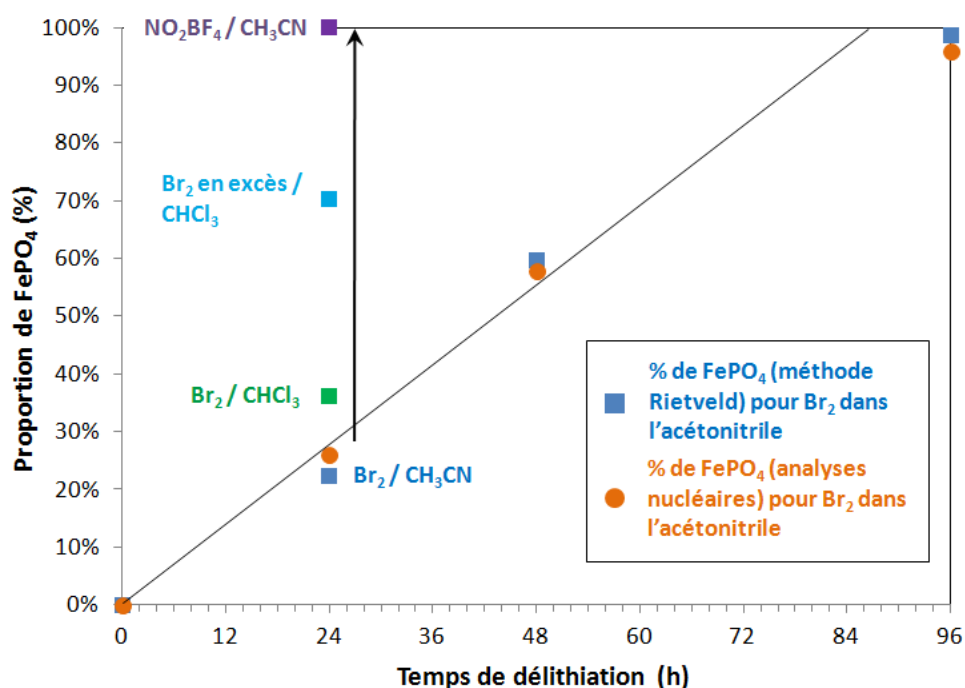


Figure 3. 10 : Cinétique de délithiation de l'échantillon LFP-P pour différentes conditions réactionnelles.

D'après la Figure 3. 10, la cinétique de délithiation dans les conditions "classiques" semble constante. D'après cette tendance, la délithiation de LFP-P avec le dibrome dans l'acétonitrile serait totale autour de 90 heures. Cependant, cette tendance ne semble pas suivre le modèle de nucléation-croissance décrit par la loi KJMA [25-27] comme décrit dans la littérature [28-31]. Néanmoins, le peu de données expérimentales sur la délithiation de l'échantillon LFP-P ne donne qu'une information partielle sur la tendance cinétique.

On constate que la cinétique est améliorée de manière conséquente en utilisant du NO_2BF_4 comme agent oxydant ou en utilisant le dibrome en excès dans le chloroforme. Les proportions de FePO_4 obtenues au sein de l'échantillon LFP-P sont comparées après délithiation avec Br_2 ou NO_2BF_4 , dans l'acétonitrile ou le chloroforme pour des réactions de 24 h (Figure 3. 11).

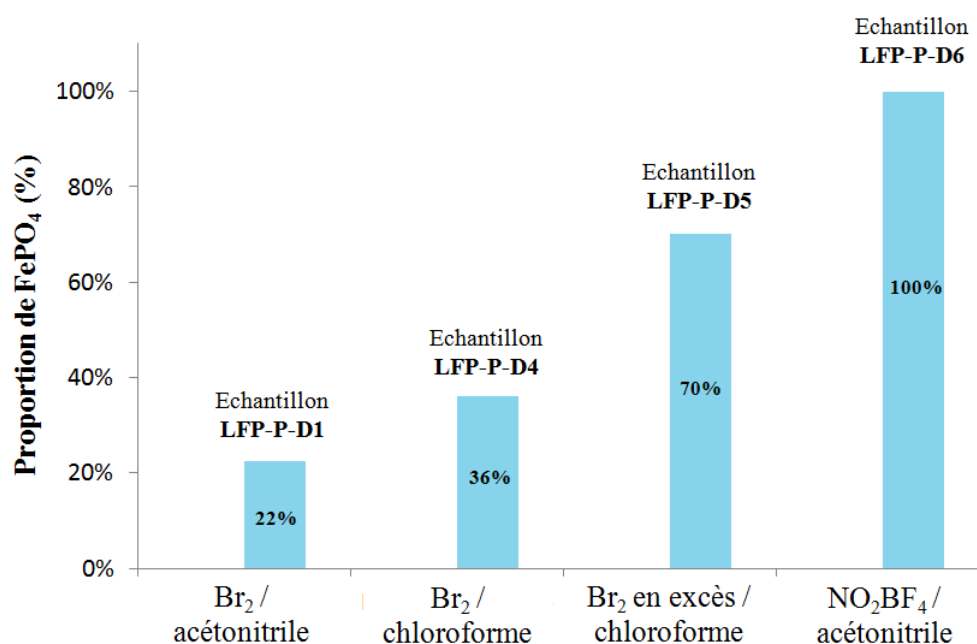


Figure 3. 11 : Evolution des proportions de la phase délithiée FePO_4 obtenue par méthode Rietveld en fonction des conditions de délithiation en 24 h sur l'échantillon LFP-P.

Dans des conditions "classiques" de délithiation, l'échantillon LFP-P-D1 est partiellement délithié en 24 h avec majoritairement la phase LiFePO_4 (78%). En utilisant l'agent oxydant NO_2BF_4 , la délithiation est complète en 24 h pour l'échantillon LFP-P-D6. Cette accélération de la cinétique est associée au pouvoir oxydant du NO_2BF_4 , le potentiel thermodynamique du couple $\text{NO}_2^+/\text{NO}_2$ étant de 1V supérieur à celui du couple Br_2/Br^- . Cependant, l'inconvénient de cet agent oxydant est qu'il est très agressif et toxique et son utilisation demande de nombreuses précautions comme d'être manipulé sous atmosphère inerte. Il est également possible d'augmenter la cinétique de délithiation par le dibrome en

changeant le milieu réactionnel, c'est à dire en remplaçant l'acétonitrile par du chloroforme. En effet, Vidyasagar et Gopalakrishnan [32] ont précédemment étudié l'oxydation d'oxydes lamellaires lithiés à base de vanadium et ont déduit que le pouvoir oxydant du dibrome est accentué dans le chloroforme.

Cependant, très peu de travaux ont été reportés sur la délithiation chimique de LiFePO_4 dans le chloroforme, la plupart des expériences étant réalisées dans l'acétonitrile. L'acétonitrile, communément utilisée, est un solvant polaire aprotique alors que le chloroforme est un solvant apolaire. Le Tableau 3. 6 regroupe certaines propriétés physico-chimiques de l'acétonitrile et du chloroforme.

Tableau 3. 6 : Quelques propriétés physico-chimiques de l'acétonitrile et du chloroforme.

Solvant	<u>Formule chimique</u>	<u>Température d'ébullition</u>	<u>DN Kcal/mol</u>	<u>Constante diélectrique</u>	<u>Masse volumique</u>	<u>Moment dipolaire</u>
<u>Acétonitrile</u>	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$	82 °C	14,1	37	$0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3,92 D
<u>Chloroforme</u>	CHCl_3	61 °C	0	4,8	$1,48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,04 D

Les propriétés physico-chimiques du solvant peuvent avoir un effet notable sur la solvation du dibrome, et des produits formés (tribromure, bromure), mais également de LiFePO_4 . L'acétonitrile possède un caractère donneur relativement élevé (Donor Number, $\text{DN} = 14,1$) alors que le chloroforme a un DN de zéro, ce qui indique un mauvais caractère solvant vis-à-vis des cations. Les atomes de fer présent dans LiFePO_4 ayant une charge δ^+ , devraient ainsi avoir une interaction plus forte avec l'acétonitrile qu'avec le chloroforme. De plus, il est connu que l'acétonitrile (toujours du fait de son caractère donneur) peut former des complexes avec le dibrome [33], ce qui n'est pas le cas du chloroforme. Enfin, la réaction d'oxydation de Br_2 en Br^- est couplée à une réaction chimique $\text{Br}^- + \text{Br}_2$ qui donne Br_3^- , réaction quantitative, du moins dans l'acétonitrile [34]. Le solvant a, là encore, un effet sur la stabilisation des composés en solution. Pour mettre en évidence l'éventuel effet du solvant sur le pouvoir oxydant du dibrome, ou du diiode, des mesures de potentiel à l'équilibre ont été réalisées.

Les pouvoirs oxydants du dibrome et du diiode ont été estimés dans l'acétonitrile et le chloroforme pour différentes concentrations par simples mesures du potentiel à l'équilibre apparent. Les solutions étudiées contiennent soit du dibrome, soit du diiode à $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (correspondant à un excès de $\times 1,5$ d'agent oxydant par rapport à la quantité de LiFePO_4 au cours de la délithiation chimique) et à $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ (correspondant à un excès de $\times 35$ d'agent oxydant) dans l'acétonitrile et le chloroforme avec $0,1 \text{ M}$ de chlorure de tétra-n-butylammonium (TBAClO_4) respectivement. Le potentiel a été mesuré entre une

électrode de platine et une électrode de référence Ag/Ag^+ (fil d'argent plongeant dans une solution d' AgNO_3 à 10^{-2} M + TBAClO_4 0,1M dans l'acétonitrile). Le potentiel du couple Ag/Ag^+ a été corrigé d'un éventuel potentiel de jonction, avec l'utilisation du couple ferrocène/ferrocenium comme référence interne (cette correction reste cependant négligeable par rapport au écart de potentiel entre couples redox halogénés et $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$). Les mesures ont été réalisées sous air pour rester proche des conditions expérimentales de délithiation chimique.

Une très faible quantité (environ 10^{-6} M) d'ions Br^- , provenant d'une solution de bromure de tétra-butylammonium (TBABr), et d'ions I^- , provenant d'une solution d'iodure de tétraméthylammonium (TMAI), a été ajoutée pour que la solution présente un potentiel fixé par le couple $\text{Br}_2/\text{Br}_3^-$ et I_2/I_3^- respectivement.

Le Tableau 3. 7 présente les valeurs de potentiels d'équilibre apparent obtenues par rapport à l'électrode de référence Ag^+/Ag .

Tableau 3. 7 : Potentiels d'équilibre apparents mesurés sur une électrode de platine par rapport à l'électrode de référence Ag^+/Ag pour différentes solutions de Br_2 et I_2 dans l'acétonitrile et le chloroforme à différentes concentrations.

N° Solution	Agent oxydant	Solvant	Concentration d'oxydant (mol/L)	E_{app} (V vs. Ag/Ag^+)
1	Br_2	ACN	0,03	0,81
2			0,50	0,88
3		CHL	0,03	0,73
4			0,29*	0,82
5	I_2	ACN	0,03	0,51
6			0,50	0,65
7		CHL	0,03	0,55
8			0,50	0,66

* Concentration plus faible que souhaitée due à une erreur expérimentale.

Le potentiel apparent des deux couples redox, augmente avec la concentration en oxydant, comme attendu, par contre le potentiel du couple $\text{Br}_2/\text{Br}_3^-$ dans l'acétonitrile est légèrement supérieur au potentiel de ce même couple dans le chloroforme, alors que pour I_2/I_3^- , l'évolution contraire est observée. Les propriétés de solvation très différentes des deux solvants, ne semblent pas avoir d'effet notable sur le pouvoir oxydant. Le potentiel du couple $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ est de 3,4 V vs. Li/Li^+ (0,2 V vs. Ag/Ag^+), nettement inférieur à celui du couple $\text{Br}_2/\text{Br}_3^-$, d'au moins 500 mV. D'un point de vue

thermodynamique, l'oxydation de LiFePO_4 par Br_2 devrait être totale. Pour le couple I_2/I_3^- , la différence de potentiel est plus faible mais reste supérieure à 300 mV, ce qui devrait être suffisant pour une oxydation quasi-quantitative. Ainsi les différences de potentiel mesurées dans les différents solvants (autour de 70 mV pour le couple $\text{Br}_2/\text{Br}_3^-$ et autour de 20 mV pour le couple I_2/I_3^-) ne sont pas suffisantes pour expliquer l'effet notable du solvant sur la cinétique de la réaction.

Cependant, comme explicité précédemment, le solvant peut également avoir des interactions avec LiFePO_4 . On peut ainsi supposer que l'acétonitrile, du fait de son caractère donneur, peut créer des interactions dipôle-dipôle avec LiFePO_4 induisant une adsorption des molécules d'acétonitrile à la surface du matériau actif, rendant moins accessible la surface de LiFePO_4 aux agents oxydants. Si l'on évoque un mécanisme d'oxydation par sphère interne, où les interactions entre l'oxydant et LiFePO_4 doivent être relativement fortes pour permettre le transfert d'électron, l'adsorption ou non de solvant peut avoir un effet notable sur la cinétique de la réaction. Ceci peut expliquer les résultats obtenus avec une cinétique significativement augmentée lors de l'utilisation d'un solvant non-coordinant.

III.3.2 Etude de la cinétique de délithiation de l'échantillon LFP-H2

Le taux de délithiation en fonction des conditions de délithiation a également été étudié dans le cas de l'échantillon LFP-H2. D'après le Tableau 3. 5, la délithiation apparaît quasi-complète pour cet échantillon quel que soit le temps de délithiation, l'agent oxydant ou le solvant utilisés. La Figure 3. 12 illustre le comportement de la délithiation de l'échantillon LFP-H2.

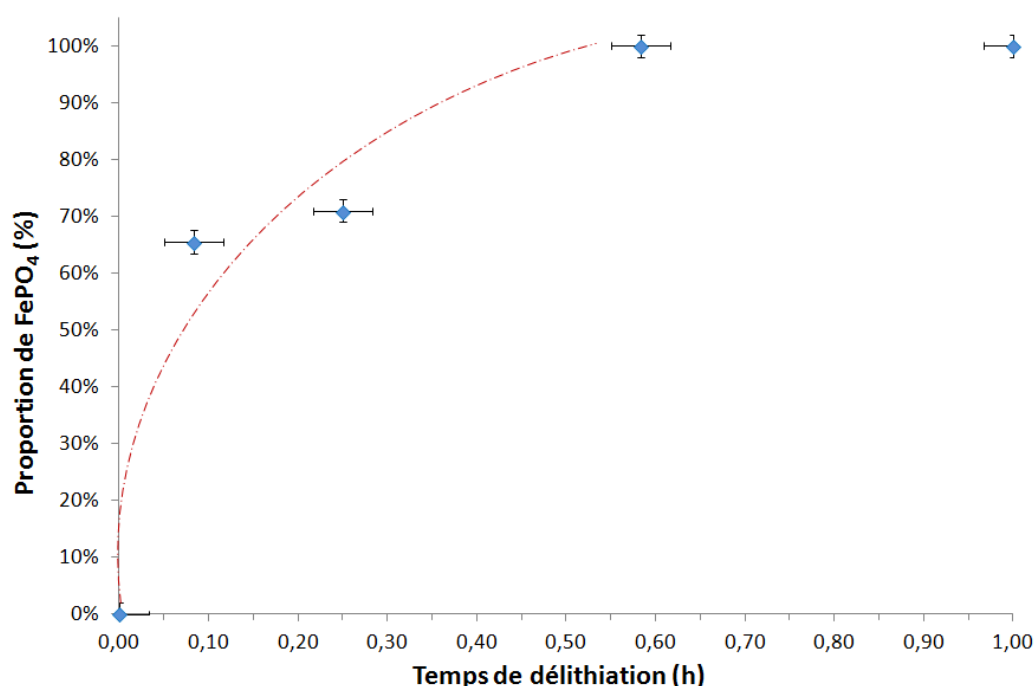


Figure 3. 12 : Evolution du taux de délithiation chimique de l'échantillon LFP-H2 en utilisant le dibrome dans l'acétonitrile (proportion de FePO_4 déterminée par affinement Rietveld).

Le comportement cinétique de la délithiation de l'échantillon LFP-H2 s'avère très différent de celle de l'échantillon LFP-P. En seulement 5 minutes dans les mêmes conditions, la proportion de FePO_4 est de 65% \pm 2%, ce qui indique une réaction très rapide. La délithiation s'avère complète en seulement 35 min. En effet, la phase LiFePO_4 n'a pas été détectée par analyses structurales, laissant supposer que la délithiation est quasiment complète. La cinétique de délithiation chimique de l'échantillon LFP-H2 apparaît donc beaucoup plus rapide que celle de LFP-P, car cette dernière a nécessité environ 90 h pour être complète.

Cependant, aucune tendance particulière n'a pu être déterminée sur la cinétique de délithiation de l'échantillon LFP-H2. En effet, il n'est malheureusement pas possible d'ajuster une loi de nucléation-croissance type KJMA par manque de données expérimentales. On peut cependant faire l'hypothèse que la délithiation de l'échantillon LFP-H2 est la somme de deux dynamiques reflétant l'existence d'une bi-population de particules. Les particules de type "bâtonnets" d'une longueur d'une centaine de nanomètres seraient délithiées très rapidement. Cela permettrait d'interpréter le ralentissement de la cinétique globale aux alentours de 70% de taux de conversion, correspondant à la proportion estimée de "bâtonnets". Les plaquettes d'environ 700 nm de longueur seraient plus lentes à être délithiées.

La cinétique rapide mise en évidence sur LFP-H2 par délithiation avec le dibrome dans l'acétonitrile a permis de tester la faisabilité de la délithiation avec un agent oxydant moins fort : le diiode. La

délithiation a été effectuée sur l'échantillon LFP-H2 avec un excès important de diiode ($\times 35$) dans le chloroforme pour tenter d'augmenter la cinétique de délithiation. Dans ces conditions, la proportion de FePO_4 obtenue est de 13% en 6 h, de 67% en 24 h et de 100% en 30h (Figure 3. 13).

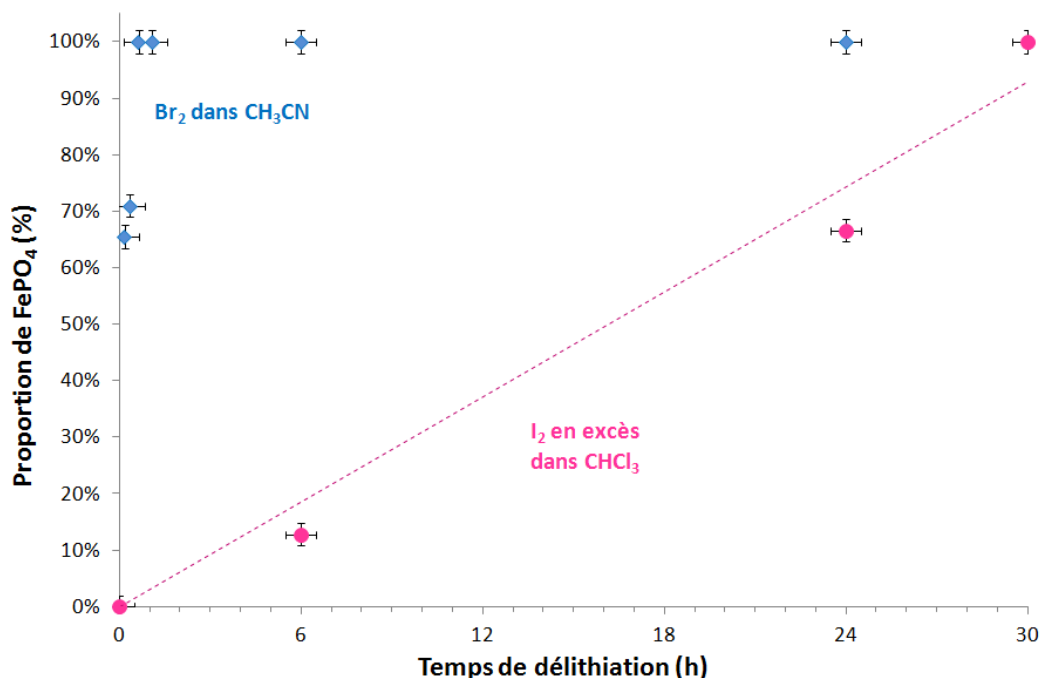


Figure 3. 13 : Proportion de FePO_4 en fonction du temps pour la délithiation chimique de l'échantillon LFP-H2 avec du dibrome dans l'acétonitrile (bleu) ou du diiode en excès dans le chloroforme (rose).

La tendance de la cinétique de délithiation de LFP-H2 par le diiode en large excès semble linéaire sur la plage de temps étudiée. La cinétique de délithiation avec le dibrome est extrêmement rapide puisque la délithiation est complète en moins d'une heure de délithiation. Tandis qu'avec le diiode en large excès dans le chloroforme, la délithiation est totale au bout d'environ 30 h.

Cette étude met donc en évidence le fait que la délithiation chimique avec un agent oxydant faible comme le diiode ($E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,5 \text{ V vs ESH}$) est possible en un temps raisonnable en optimisant les conditions de délithiation. Bien que la délithiation de l'échantillon LFP-H2 soit plus lente avec le diiode qu'avec le dibrome, elle s'avère cependant plus rapide que dans le cas de l'échantillon LFP-P délithié avec du dibrome. La morphologie bien distincte entre les deux échantillons LFP-H2 et LFP-P a donc un fort impact sur la cinétique de délithiation.

III.4 Résumé et conclusions

Au cours du Chapitre III, l'impact de la délithiation chimique sur la morphologie des matériaux LFP-H3, LFP-H2 et LFP-P a tout d'abord été étudié.

La morphologie de l'échantillon LFP-H3 a été fortement altérée par la délithiation chimique effectuée dans des conditions classiques. Il s'est avéré que cet échantillon n'a quasiment pas été délithié en 24h. Les particules micrométriques en forme de "calissons" et polycristallines, (cristallites d'environ 80 nm, comportent un taux important de défauts d'antisite Fe/Li de 6%). Ces défauts d'antisite peuvent conduire à un blocage de certains canaux cationiques. De fortes contraintes inter-cristallites peuvent également être impliquées, conduisant par ailleurs à la destruction partielle de la microstructure de l'échantillon LFP-H3. Suite à ces résultats, cet échantillon n'a pas donné lieu à d'autres études.

Dans le cas des échantillons LFP-H2 et LFP-P, l'impact de la délithiation chimique sur les particules nanométriques est moins visible. Aucun changement de taille ni de microstructure des particules n'a été observé sur l'échantillon LFP-H2. L'échantillon LFP-P, quant à lui, révèle une séparation plus nette des particules au niveau des joints de grains. Pour des conditions de délithiation agressives, des fissurations et un facetage de certaines particules, liés à des éclatements aux joints de grains ont été également observés, montrant à nouveau l'impact de ceux-ci sur les mécanismes de délithiation détaillés dans le chapitre suivant.

La cinétique de délithiation a ensuite été déterminée sur les échantillons LFP-H2 et LFP-P à l'aide de la quantification des phases lithiées et délithiées réalisée par caractérisations structurales et par analyses nucléaires. Il a été constaté que les proportions de phase délithiée étaient très différentes entre ces deux échantillons pour des conditions de délithiations similaires. L'échantillon LFP-H2 est totalement délithié en moins d'une heure alors que l'échantillon LFP-P est partiellement délithié en 24 h et affiche un taux de lithium restant de 80%. La délithiation chimique de l'échantillon LFP-H2 s'effectue quasiment cent fois plus rapidement que celle de l'échantillon LFP-P. Il est cependant difficile de faire une analyse cinétique précise car les courbes ne comportent pas assez de points expérimentaux.

La cinétique de délithiation particulièrement rapide sur l'échantillon LFP-H2 a permis d'utiliser le diiode comme agent oxydant. Le diiode possède un potentiel d'oxydo-réduction relativement faible par rapport à celui du couple $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$, mais il a l'avantage d'être très peu toxique pour la santé et pour l'environnement par rapport aux agents oxydants habituellement employés. Grâce à une optimisation des conditions de délithiation, notamment en utilisant du chloroforme à la place de l'acétonitrile, ainsi qu'un fort excès d'agent oxydant, une délithiation totale de l'échantillon LFP-H2 a pu être atteinte en 30 h montrant l'intérêt de cette étude.

III.5 Références bibliographiques

- [1] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. J. Electrochem. Soc. **1997**, 144, 1188.
- [2] Andersson, A. S.; Kalska, B.; Häggström, L.; Thomas, J. O. Solid State Ionics **2000**, 130, 41.
- [3] Andersson, A. S.; Thomas, J. O.; Kalska, B.; Häggström, L.; Electrochem. Solid-State Lett. **2000**, 3(2), 66.
- [4] Yang, S.; Song, Y.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. Electrochem. Commun. **2002**, 4, 239.
- [5] Ng, H. N. and Calvo, C. Canad. J. Chem. **1975**, 53(14), 2064.
- [6] Rousse, G.; Rodriguez-Carvajal, J.; Patoux, S.; Masquelier, C. Chem. Mater. **2003**, 15, 4082.
- [7] Iyer, R. G.; Delacourt, C.; Masquelier, C.; Tarascon, J. -M.; Navrotsky, A. Electrochem. Sol. State Lett. **2006**, 9(2), A46.
- [8] Nolis, G. M.; Chernova, N. A.; Upreti S.; Whittingham, M.S. Structure and Stability of Olivine Phase FePO_4 . MRS Proceedings, **2011**, 1333, mrss11-1333-m03-03 doi:10.1557/opl.2011.1339.
- [9] Burba, C. M. and Frech, R. J. Electrochemical Soc. **2004**, 151(7), A1032.
- [10] Lemos, V. et al. J. M. Solid State Ionics **2006**, 177, 1021.
- [11] Le Poul, N. et al. Solid State Ionics **2003**, 159, 149.
- [12] Burba, C. M.; Frech, R. Spectrochimica Acta Part A **2006**, 65, 44.
- [13] Moreau, P.; Guyomard, D.; Gaubicher, J.; Boucher, F. Chem. Mater. **2010**, 22, 4126.
- [14] Zaghib, K. et al. J. Power Sources **2011**, 196, 9612.
- [15] Tripathi, R. ; Wood, S. M. ; Islam, M. S.; Nazar, L. F. Energy Environ. Sci. **2013**, 6, 2257.
- [16] Islam, M. S.; Fisher, C. A. J. Chem. Soc. Rev. **2014**, 43, 185.
- [17] Malik, R.; Abdellahi, A.; Ceder, G. J. Electrochem. Soc. **2013**, 160(5), A3179.
- [18] Brunetti, G. et al. Chem. Mater. **2011**, 23, 4515.
- [19] Robert, D. et al. ACS Nano **2014**, 7(12), 10887.
- [20] Chen, G.; Song, X.; Richardson, T. J. Electrochem. Solid-State Lett. **2006**, 9, A295.
- [21] Laffont, L. et al. Chem. Mater. **2006**, 18, 5520.
- [22] Delmas, C.; Maccario, M.; Croguennec, L.; Le Cras, F.; Weill, F. Nat. Mater. **2008**, 7, 665.
- [23] Ramana, C. V.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C. M.; Zaghib, K. J. Power Sources **2009**, 187, 555.
- [24] Wizansky, A. R.; Rauch P. E.; Disalvo, F. J. Solid State Chem. **1989**, 81, 203.

- [25] Johnson, W. and Mehl, R. Trans. AIME **1939**, 135, 416.
- [26] Avrami, M. J. Chem. Phys. **1939**, 7, 1103.
- [27] Avrami, M. J. Chem. Phys. **1940**, 8, 212.
- [28] Allen, J. L.; Jow, T. R.; Wolfenstine, J. Chem. Mater. **2007**, 19, 2108.
- [29] Oyama, G.; Yamada, Y.; Natsui, R.-I.; Nishimura, S.-I.; Yamada, A. J. Phys. Chem. C **2012**, 116, 7306.
- [30] Kuss, C.; Carmant-Dérival, M.; Trinh, N. D.; Liang, G. and Schougaard, S.B. J. Phys. Chem. C **2014**, 118, 19524.
- [31] Lepage, D.; Sobh, F.; Kuss, C.; Liang, G.; Schougaard, S. B. J. Power Sources **2014**, 256, 61.
- [32] Vidyasagar, J.; Gopalakrishnan, K. J. Solid State Chem. **1982**, 42, 217.
- [33] Marstokk, K.M.; Stromme, K.O. Acta Cryst. **1968**, B24, 713
- [34] Behl, W. K. J. Electrochem. Soc. **1989**, 136 (8), 2305.

Chapitre IV. Cinétique et mécanisme de délithiation chimique de LiFePO_4

<u>CHAPITRE IV. CINETIQUE ET MECANISME DE DELITHIATION CHIMIQUE DE LiFePO_4</u>	143
IV.1 INTRODUCTION	145
IV.2 CARACTERISATIONS STRUCTURALES DES PHASES PAUVRES ET RICHES EN LITHIUM	146
IV.2.1 Evolution des paramètres de maille de l'échantillon LFP-P après délithiation	146
IV.2.2 Evolution des paramètres de maille de l'échantillon LFP-H2 après délithiation	153
IV.3 ETUDE DES MECANISMES DE DELITHIATION CHIMIQUE	159
IV.3.1 Etude des mécanismes mis en jeu sur l'échantillon LFP-P	159
IV.3.2 Etude des mécanismes mis en jeu sur l'échantillon LFP-H2	169
IV.4 DISCUSSION ET CONCLUSIONS	173
IV.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	176

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux mécanismes de délithiation chimique des échantillons LFP-P et LFP-H2. Ces échantillons ont la particularité de présenter des cinétiques de délithiation chimique différentes (Chapitre III). La cinétique de délithiation de l'échantillon LFP-H2 est supérieure à celle de l'échantillon LFP-P de près de deux ordres de grandeur, alors que leur taille de particules est quasi-identique : entre 100 et 200 nm. Cependant, ces deux échantillons n'ont pas exactement la même morphologie. L'échantillon LFP-H2 est constitué d'une bi-population d'environ 25% de plaquettes et d'environ 75% de "bâtonnets" de plus petite taille. L'échantillon LFP-P est constitué de particules sphéroïdales de dispersion en taille relativement étroite, dont la particularité est d'être partiellement frittées.

Les caractérisations structurales, réalisées par diffraction des rayons X, ont permis d'observer la présence de faibles domaines de solutions solides au sein des phases extrêmes, et de quantifier la proportion de lithium au sein des phases riches en lithium et pauvre en lithium $\text{Li}_{1-\alpha}\text{FePO}_4$ et $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ où α et β sont faibles. La taille des cristallites et les microcontraintes ont également été déterminées par affinement de profil avec la fonction Thomson-Cox-Hasting pour suivre leur évolution en fonction du taux de conversion. Enfin, la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) combinée à la spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) a permis d'identifier la répartition des phases au sein des particules monocristallines. Ainsi, les mécanismes de délithiation chimique ont pu être définis à partir de l'association de ces techniques de caractérisations.

Ces mécanismes ont été comparés suivant les propriétés microstructurales et morphologiques des échantillons LFP-P et LFP-H2. Ils ont également été comparés aux différents mécanismes théoriques proposés [1-5] ou observés expérimentalement dans la littérature [6-9], selon les conditions d'obtention des matériaux d'origine (méthode de synthèse, traitement thermique), de délithiation (chimique ou électrochimique, avec un agent oxydant plus ou moins fort) et d'observation des échantillons (à l'état relaxé ou hors équilibre).

IV.2 Caractérisations structurales des phases pauvres et riches en lithium

IV.2.1 Evolution des paramètres de maille de l'échantillon LFP-P après délithiation

Dans le cas de l'échantillon LFP-P, la cinétique de délithiation avec du dibrome dans l'acétonitrile est suffisamment lente pour permettre le suivi de l'évolution structurale du matériau en fonction des différents taux de phases LiFePO_4 / FePO_4 (Figure 4. 1).

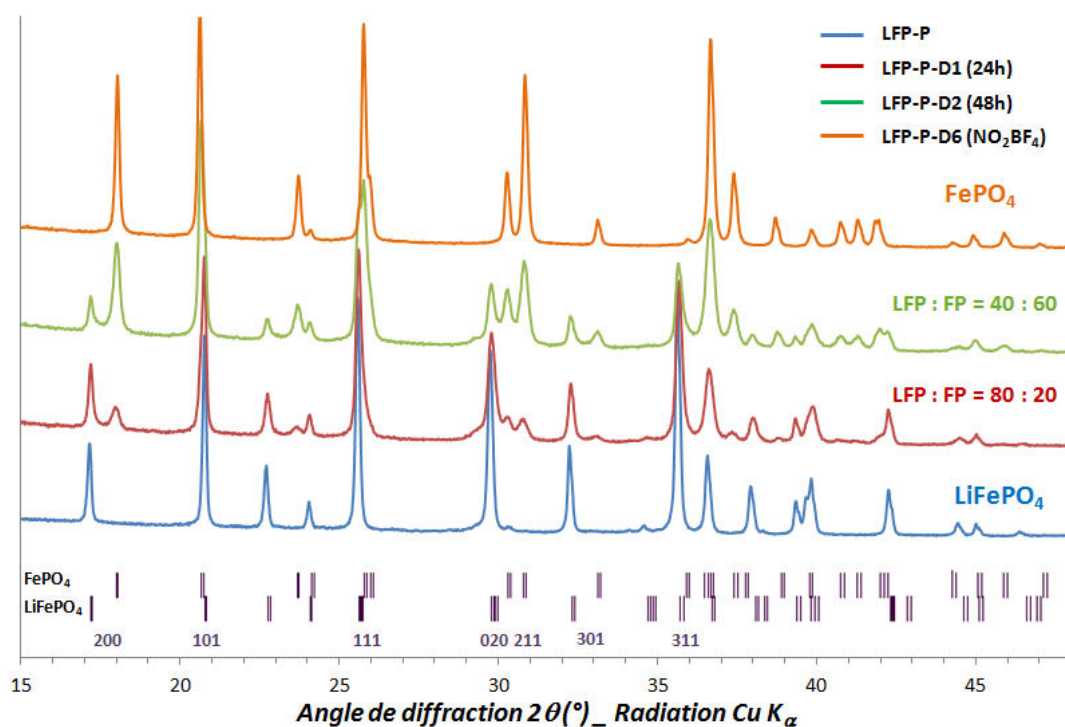


Figure 4. 1 : Diffractogrammes des phases LiFePO_4 et FePO_4 après synthèse par précipitation et à différents taux de délithiation. Indexation des raies les plus intenses.

La Figure 4. 1 confirme que le passage de la phase riche en lithium à la phase pauvre en lithium se fait par un système biphasé, du moins après relaxation. En effet, on observe l'augmentation des intensités des pics de la phase FePO_4 au détriment de ceux de la phase LiFePO_4 . Cependant, on observe un léger décalage angulaire des pics de diffraction. A titre d'exemple, le décalage angulaire des raies de diffraction (200) et (101) des phases LiFePO_4 et FePO_4 est présenté en Figures 4. 2 et 4. 3.

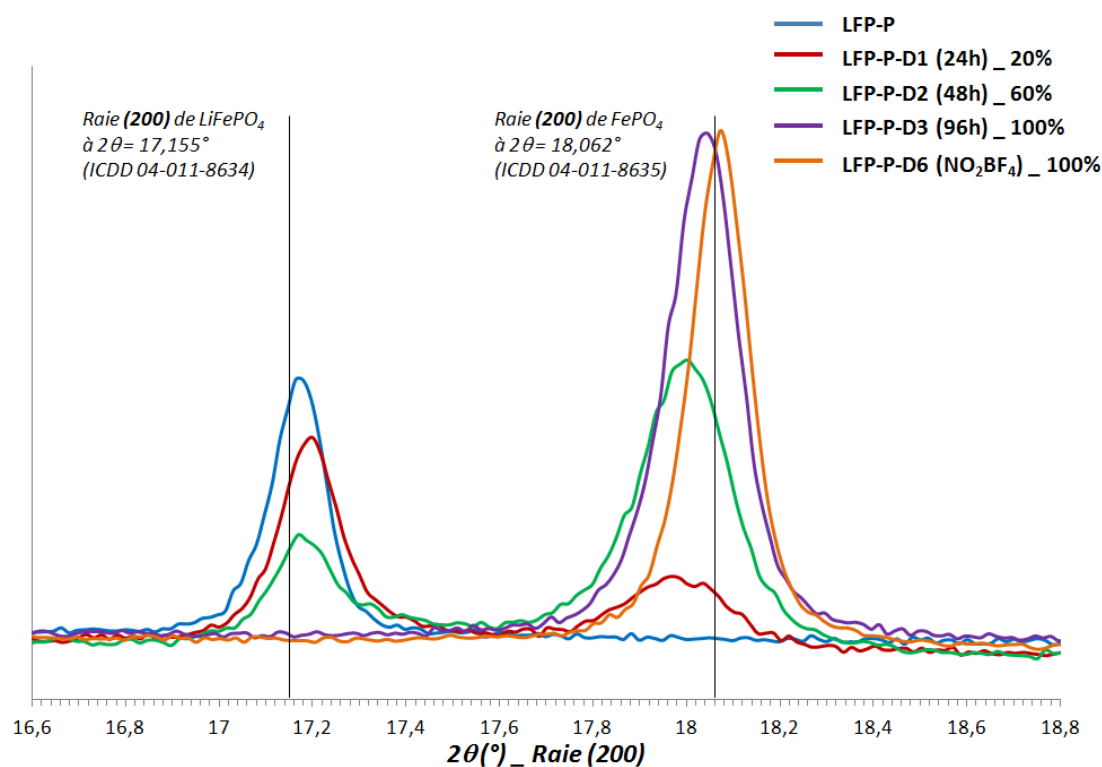


Figure 4. 2 : Pics de diffraction correspondants à la raie (200) des phases LiFePO_4 et FePO_4 pour différents échantillons délithiés issu de l'échantillon LFP-P.

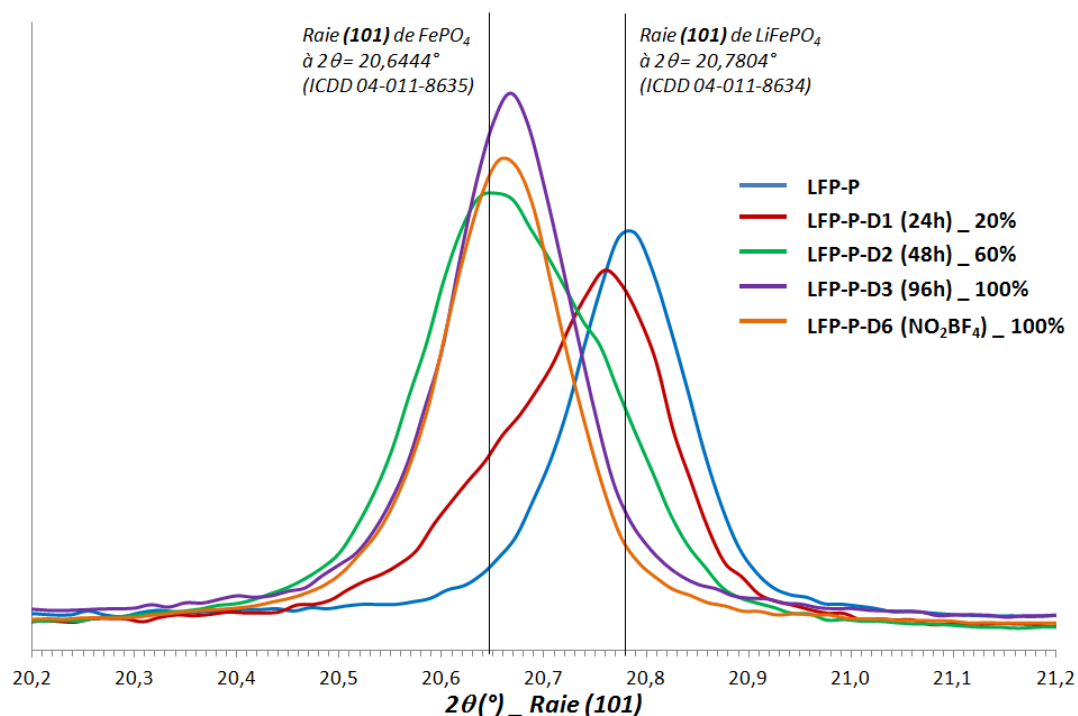


Figure 4. 3 : Pics de diffraction correspondants à la raie (101) des phases LiFePO_4 et FePO_4 pour différents échantillons délithiés issu de l'échantillon LFP-P.

Ce décalage s'observe d'avantage sur les raies (200) car les phases LiFePO_4 et FePO_4 sont bien décorréliées l'une à l'autre. Sur les échantillons partiellement délithiés, une anisotropie est observable pour les raies (101). Les phases LiFePO_4 et FePO_4 ne sont pas séparées à ces positions angulaires car leurs raies de diffraction sont trop proches. Ainsi, un seul pic dissymétrique est observé pour les échantillons partiellement délithiés LFP-P-D1 et LFP-P-D2.

Le Tableau 4. 1 permet de comparer les écarts relatifs en 2θ des positions angulaires de la raie (200) pour les phases LiFePO_4 et FePO_4 des échantillons partiellement délithiés par rapport aux phases pures.

Tableau 4. 1 : Ecart relatif des positions angulaires de la raie de diffraction (200) de LiFePO_4 et FePO_4 au sein des échantillons partiellement délithiés par rapport aux phases pures.

Echantillon/Phase	Ecart relatif de la raie (200)	
	LiFePO_4	FePO_4
LFP-P*	0%	
LFP-P-D1 (24h)	0,21%	0,48%
LFP-P-D2 (48h)	0,17%	0,37%
LFP-P-D3 (96h)		0,18%
LFP-P-D6 (NO_2BF_4)*		0,0%

* Les échantillons LFP-P (LiFePO_4) et LFP-P-D6 (FePO_4), totalement délithié avec NO_2BF_4 , servent de référence.

Pour la phase FePO_4 , l'écart relatif diminue avec le taux de conversion et la position angulaire de la raie (200) tend vers celle de la phase pure. Pour la phase LiFePO_4 , les écarts observés sont plus faibles mais restent non négligeables pour les échantillons partiellement délithiés.

Le décalage observé sur les raies (200) et (101) traduit une variation du volume de maille des phases LiFePO_4 et FePO_4 en fonction du taux de délithiation (Figure 4. 4). Le détail des affinements est en Annexe 3.

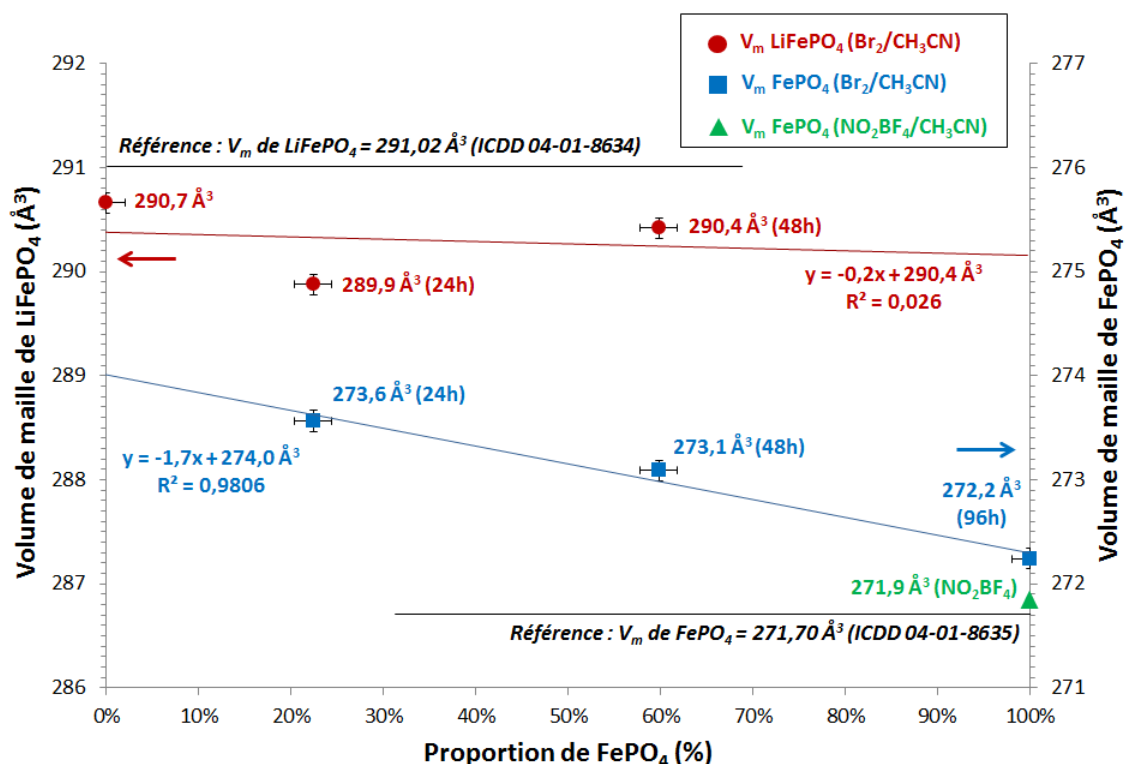


Figure 4. 4 : Evolution du volume de maille des phases FePO_4 et LiFePO_4 en fonction du taux de délithiation de l'échantillon LFP-P.

Au cours de la délithiation chimique de l'échantillon LFP-P par le dibrome dans l'acétonitrile, le volume de maille de la phase FePO_4 diminue pour tendre vers une valeur proche de celle de la littérature (fiche ICDD 04-01-865 [10]). En 24 h, c'est à dire pour un taux de 20% de FePO_4 , le volume de maille de la phase pauvre en lithium est de $273,6 \text{ \AA}^3$ alors qu'il diminue à $272,2 \text{ \AA}^3$ pour une délithiation totale au bout de 96 h (soit une diminution de 0,5%). Les volumes de maille des phases FePO_4 obtenues lors de la délithiations partielle ou totale avec du dibrome sont plus élevés que le volume de maille de $271,70 \text{ \AA}^3$ déterminé par Andersson et al. [10]. Seul l'échantillon LFP-P-D6, totalement délithié en 24 h avec NO_2BF_4 dans l'acétonitrile, comporte la phase pure FePO_4 de volume de maille $271,9 \text{ \AA}^3$, très proche de celui reporté dans la littérature.

Par ailleurs, le volume de maille de la phase riche en lithium ne suit pas la même tendance que la phase pauvre en lithium. En tenant compte de l'incertitude sur les valeurs de volumes de maille, il semblerait que celui-ci n'évolue pas réellement au cours de la délithiation.

L'évolution de chacun des paramètres de maille **a**, **b** et **c** en fonction de la proportion de FePO_4 a été évaluée de manière indépendante pour les phases FePO_4 et LiFePO_4 (Figure 4. 5).

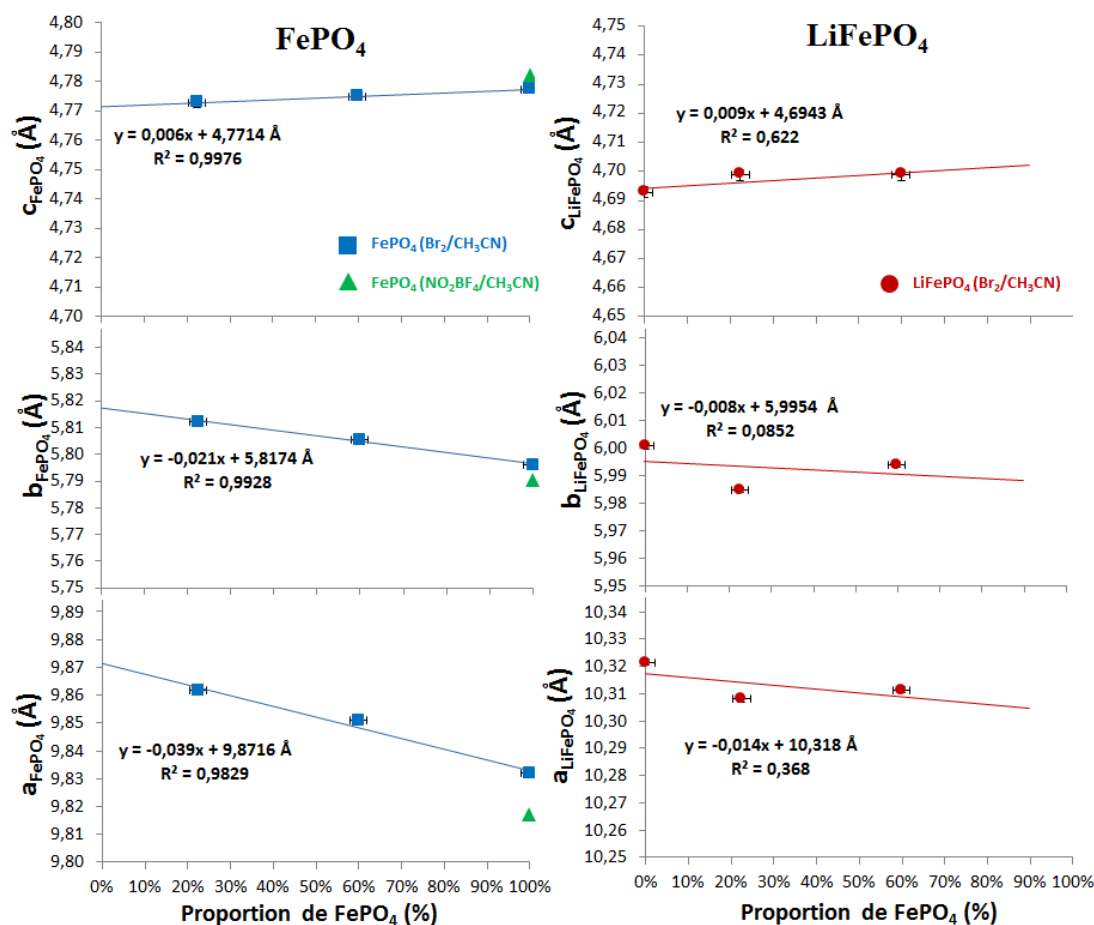


Figure 4. 5 : Evolution des paramètres de maille **a**, **b** et **c** des phases FePO_4 et LiFePO_4 en fonction de la proportion de phase FePO_4 pour l'échantillon LFP-P.

D'après la Figure 4. 5, le paramètre **a** contribue majoritairement à la diminution du volume de maille de la phase FePO_4 en fonction du taux de délithiation. Le paramètre **b** diminue également avec le taux de délithiation, mais de façon moins marquée, la pente de la droite de tendance est quasiment deux fois plus faible que pour le paramètre **a**. Quant au paramètre **c**, son évolution est négligeable par rapport à celles des paramètres **a** et **b**. Si on les compare avec les paramètres de maille de l'échantillon LFP-P-D6, totalement délithié avec NO_2BF_4 , l'écart le plus important est observé sur le paramètre **a**. C'est donc ce paramètre qui subit la distorsion la plus importante lors du processus de délithiation chimique. Concernant la phase LiFePO_4 , les paramètres de maille ne semblent pas évoluer de manière significative.

L'évolution des paramètres de maille des phases LiFePO_4 et FePO_4 au sein des échantillons

partiellement délithiés peut être expliqué par de faibles domaines de solution solide.

En effet, Delmas et al. [8] ont constaté les mêmes variations des paramètres de maille sur leurs échantillons partiellement délithiés de manière électrochimique, et en ont déduit la présence de faibles domaines de solutions solides. Pour des proportions de lithium proches de celles obtenues sur l'échantillon LFP-P après délithiation en 24 h et 48 h ($\text{Li}_{0,83}\text{FePO}_4$ et $\text{Li}_{0,38}\text{FePO}_4$ [8]), ils ont estimé la présence de solution solide à environ 2% dans chaque phase, calculée à partir de la loi de Végard. Yamada et al. [11], qui ont procédé à la délithiation chimique partielle de LiFePO_4 , ont également constaté un faible écart de paramètres de maille qu'ils attribuent à une décomposition spinodale. Ces observations sont en accord avec l'approche de Srinivasan et Newman [3] décrivant l'existence de domaines de solutions solide partielle $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ ($0,95 < \alpha < 1$) et $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ ($0 < \beta < 0,02$) à proximité des phases pures LiFePO_4 et FePO_4 .

Cependant, le décalage du volume de maille pourrait aussi être lié à la présence de défauts ponctuels [12]. Malheureusement, la détermination des différents types de défauts par affinement Rietveld des taux d'occupation des atomes de lithium et de fer en positions d'inversion de site n'a pas donné des résultats très pertinents. Etant donné que l'atome de lithium est très léger par rapport à l'atome de fer, il est difficilement détectable par diffraction des rayons X lorsqu'il est proche de l'environnement du fer. La diffraction de neutrons est une technique plus appropriée pour déterminer la présence de lithium en site de fer, mais elle n'a pas pu être exploitée dans le cadre de cette thèse.

Dans notre cas, l'application de la loi de Végard sur les paramètres de maille **a** et **b** (équations 4.1 et 4.2) et sur le volume de maille (équation 4.3) permet de calculer la proportion de lithium au sein de chaque phase (Tableau 4. 2).

$$(y_i)_a = \frac{a_{\text{Li}y_i\text{FePO}_4} - a_{\text{FePO}_4}}{a_{\text{LiFePO}_4} - a_{\text{FePO}_4}} \quad (4.1)$$

$$(y_i)_b = \frac{b_{\text{Li}y_i\text{FePO}_4} - b_{\text{FePO}_4}}{b_{\text{LiFePO}_4} - b_{\text{FePO}_4}} \quad (4.2)$$

$$(y_i)_V = \frac{V_{\text{Li}y_i\text{FePO}_4} - V_{\text{FePO}_4}}{V_{\text{LiFePO}_4} - V_{\text{FePO}_4}} \quad (4.3)$$

Tableau 4. 2 : Détermination du taux de lithium au sein des phases lithiées et délithiées de l'échantillon LFP-P en utilisant la loi de Végard sur les paramètres et le volume de maille.

Echantillons	LFP-P*	LFP-P-D1 (24h)		LFP-P-D2 (48h)		LFP-P-D3 (96h)	LFP-P-D6* (NO ₂ BF ₄)
Taux de délithiation (analyses structurales)	0%	23% +/- 2%		60% +/- 2%		100% +/- 2%	100%
Phase	LiFePO ₄	LiFePO ₄	FePO ₄	LiFePO ₄	FePO ₄	FePO ₄	FePO ₄
a (Å)	10,322	10,308	9,862	10,312	9,851	9,830	9,817
b (Å)	6,001	5,985	5,812	5,994	5,806	5,796	5,791
Volume de maille (Å ³)	290,66(1)	289,88(2)	273,57(3)	290,42(3)	273,09(2)	272,16(1)	271,86(1)
Taux de lithium (Loi de Végard appliquée sur a)	100,0%	97,3%	8,9%	98,0%	6,7%	2,6%	0,0%
Taux de lithium (Loi de Végard appliquée sur b)	100,0%	92,5%	10,4%	96,8%	7,2%	2,4%	0,0%
Taux de lithium (Loi de Végard appliquée sur V)	100,0%	95,9%	9,1%	98,7%	6,5%	1,6%	0,0%
Proportion moyenne de Li	100,0%	95,2 +/- 2%	9,5 +/- 1%	97,8 +/- 1%	6,8 +/- 1%	2,2 +/- 1%	0,0%

* Les échantillons LFP-P (LiFePO₄) et LFP-P-D6 (FePO₄), totalement délithiés avec NO₂BF₄, servent de référence.

On détermine un taux de 9,5% +/- 2% de lithium au sein de la phase FePO₄ lors de la délithiation partielle à 20% (échantillon LFP-P-D1). Ce taux de lithium contenu dans la phase délithiée diminue progressivement avec l'avancement de la délithiation. Le taux de lithium est plus faible au sein de la phase lithiée et diminue également au cours de la délithiation. Il se situe à 4,8% pour une délithiation partielle à 20% et à 2,2% pour une délithiation partielle à 60%. La présence de solution solide peut donc être une hypothèse plausible. Ainsi, il est possible de corriger la proportion globale de phase LiFePO₄ déterminée par affinement Rietveld avec la proportion de lithium déterminée par la loi de Végard au sein des phases LiFePO₄ et FePO₄, selon l'équation (4.4).

$$x_{Li+} = X \times \alpha_{Li+}(LFP) + (1 - X) \times \beta_{Li+}(FP) \quad (4.4)$$

où x_{Li+} est la proportion de lithium globale; X est la proportion de phase LiFePO₄ déterminée par méthode Rietveld, α est la proportion de lithium au sein de LiFePO₄ et β la proportion de lithium au sein de FePO₄. On obtient alors un accord très satisfaisant avec le taux de lithium déterminée par la microsonde nucléaire : après une délithiation de 24 h : $x_{Li+} = 0,77 \times 0,952 + 0,23 \times 0,095 = 75,5\%$ est proche des 74% déterminés par la microsonde nucléaire ; après une délithiation effectuée de 48 h : $x_{Li+} = 0,40 \times 0,978 + 0,60 \times 0,068 = 43,2\%$ est également proche des 42% déterminés par la sonde

nucléaire. Ce calcul permet de consolider la cohérence de la détermination du taux lithium au sein des phases LiFePO_4 et FePO_4 par la loi de Végard.

En conclusion, le scénario le plus plausible permettant d'expliquer les variations des paramètres de maille, est que le mécanisme de délithiation implique la formation préalable des phases $\text{Li}_{1-\alpha}\text{FePO}_4$ ($0 < \alpha < 0,048$) et $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ ($0 < \beta < 0,095$), en accord avec l'approche calculatoire de Srinivasan et al. [3,4] et les travaux expérimentaux de la littérature [11, 13-15].

IV.2.2 Evolution des paramètres de maille de l'échantillon LFP-H2 après délithiation

Un léger décalage des pics de diffraction des phases LiFePO_4 et FePO_4 a également été observé pour la raie (200), au sein des échantillons LFP-H2 partiellement délithiés (Figure 4. 6).

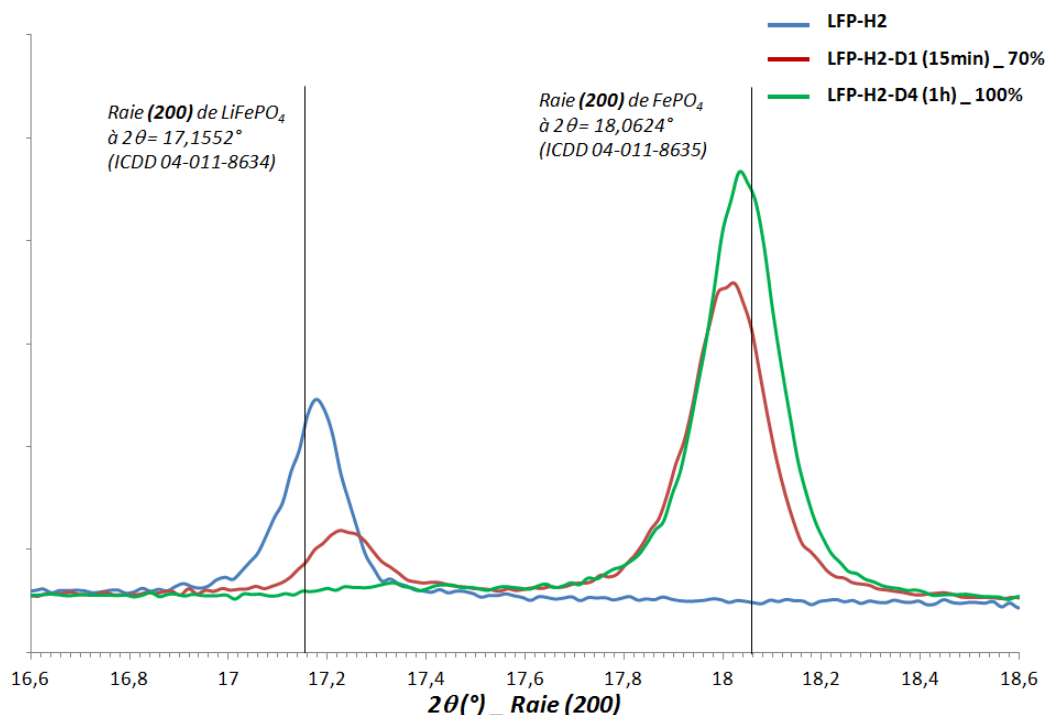


Figure 4. 6 : Pics de diffraction correspondants à la raie (200) des phases LiFePO_4 et FePO_4 pour différents échantillons issus de la délithiation de l'échantillon LFP-H2.

Ceci est en accord avec les observations précédentes montrant que les paramètres de maille des phases FePO_4 et LiFePO_4 dépendent du taux de délithiation. Comme expliqué précédemment, ce phénomène

peut s'expliquer par la présence d'une solution solide partielle au sein des phases en présence.

L'évolution des paramètres et du volume de maille des phases LiFePO_4 et FePO_4 a également été observé au cours de la délithiation. La Figure 4. 7 affiche l'évolution du volume de maille des phases FePO_4 et LiFePO_4 pour deux protocoles de délithiation de LFP-H2 : effectuée avec du dibrome dans l'acétonitrile, et effectuée avec du diiode dans le chloroforme.

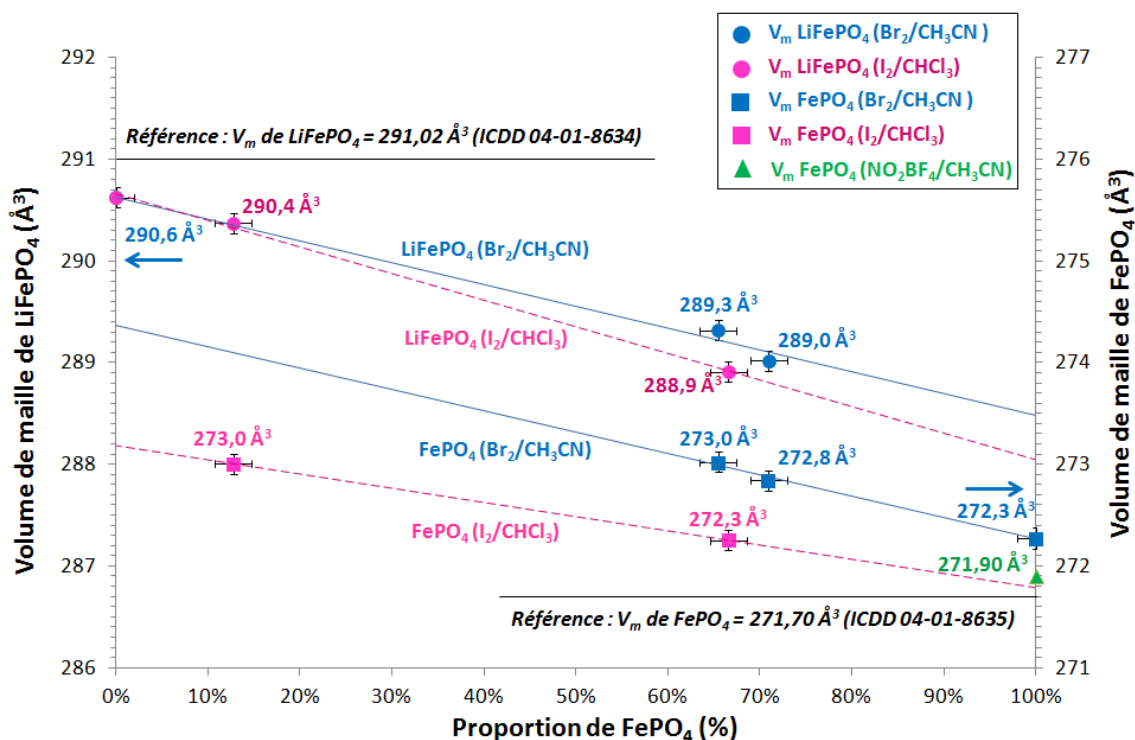


Figure 4. 7 : Evolution du volume de maille des phases FePO_4 et LiFePO_4 en fonction du tau de conversion de l'échantillon LFP-H2 pour une délithiation effectuée avec du dibrome dans l'acétonitrile (trait plein bleu) ou effectuée avec du diiode dans le chloroforme (trait pointillé rose).

Le volume de maille de la phase FePO_4 au sein de l'échantillon LFP-H2 semble diminuer de manière similaire à celui de l'échantillon LFP-P. Cependant, contrairement aux observations précédentes sur l'échantillon LFP-P, le volume de maille de la phase LiFePO_4 diminue également. De plus, on observe qu'au cours de la délithiation avec le diiode dans le chloroforme, le volume de maille de la phase FePO_4 est plus faible que celui de la phase FePO_4 obtenue avec le dibrome dans l'acétonitrile. D'après la courbe de tendance, à un taux de délithiation de 50%, le volume de maille est de $273,2 \text{ \AA}^3 \pm 0,1 \text{ \AA}^3$ pour la phase délithiée avec du dibrome alors qu'il est de $272,5 \text{ \AA}^3 \pm 0,1 \text{ \AA}^3$ pour la phase délithiée avec du diiode. Ceci représente une différence de 0,26%. Les conditions de délithiation pourraient avoir un effet sur l'extension des domaines de solution solide, notamment en utilisant le diiode de

pouvoir oxydant plus faible qui induit une cinétique de délithiation plus lente, donc plus proche de l'état d'équilibre.

La Figure 4. 8 représente l'évolution des paramètres de maille **a**, **b** et **c** des phases FePO_4 et LiFePO_4 .

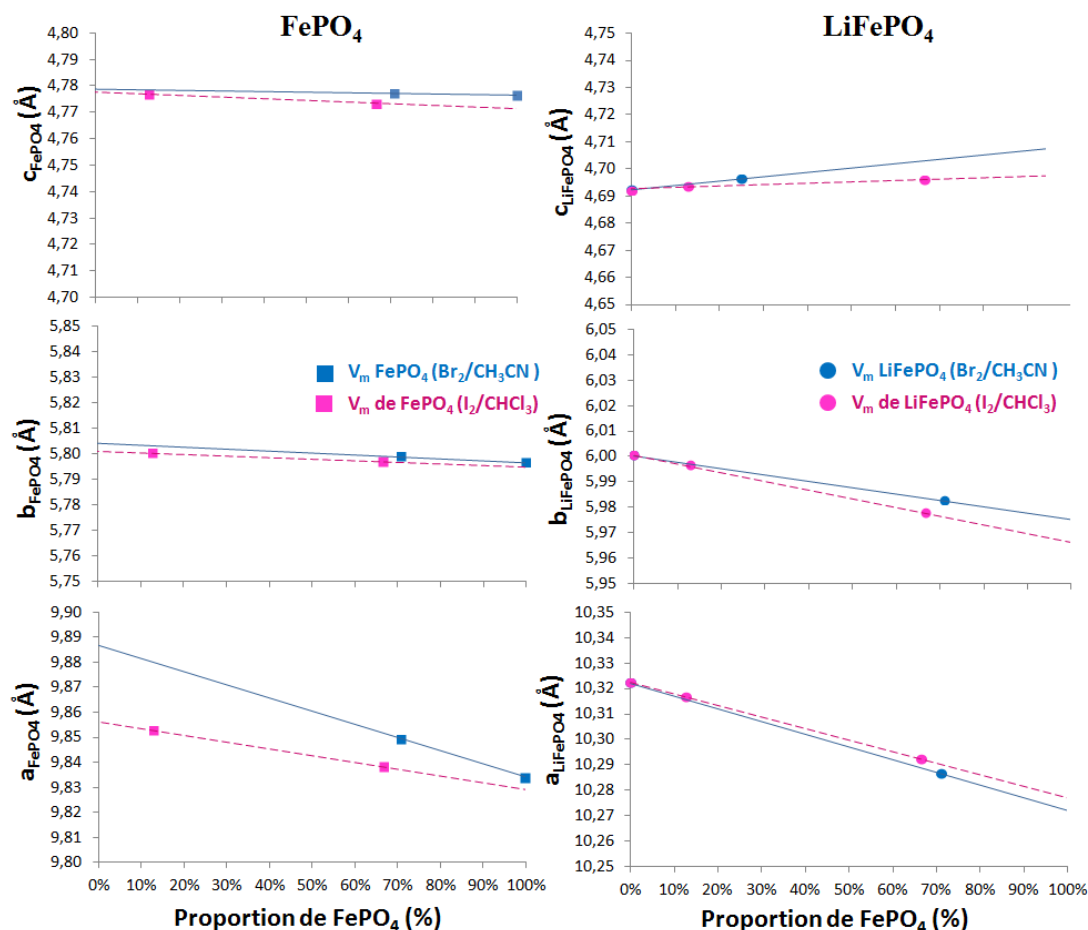


Figure 4. 8 : Evolution des paramètres de maille **a**, **b** et **c** des phases FePO_4 et LiFePO_4 en fonction de la proportion de phase FePO_4 pour l'échantillon LFP-H2.

Le paramètre **a** de la phase FePO_4 diminue de manière significative avec le taux de délithiation, alors que les paramètres **b** et **c** semblent constants. Le paramètre **a** diminue de manière plus importante dans le cas de la délithiation effectuée avec du dibrome dans l'acétonitrile. Dans le cas de la phase LiFePO_4 , ce sont les paramètres **a** et **b** qui diminuent avec le taux de délithiation alors que le paramètre **c** semble quasi-constant. La diminution du paramètre **a** semble plus importante que celle du paramètre **b**. Contrairement à la phase FePO_4 , l'agent oxydant ne semble pas avoir d'effet sur les paramètres **a**, **b** et **c** de la phase LiFePO_4 . La principale différence entre l'utilisation du dibrome et du diiode s'exerce sur le paramètre de maille **a** de la phase FePO_4 .

La littérature décrit une propagation du front de phase parallèlement au plan (100), ce qui induit le minimum de contraintes interfaciales [6]. En effet, la différence relative entre les paramètres de maille **a** des phases FePO₄ et LiFePO₄ ($\Delta a/a = 5,0\%$) est plus élevée que celle observée sur les paramètres **b** et **c** ($\Delta b/b = 3,6\%$ et $\Delta c/c = -1,9\%$). Les liaisons interatomiques étant moins rigides le long de l'axe [100] dans la structure olivine, le paramètre de maille **a** présente plus de facilité à s'accommoder à la variation du taux de lithium au cours de la délithiation.

La proportion de lithium au sein de chaque phase a été calculée par l'application de la loi de Végard après délithiation de l'échantillon LFP-H2 (Tableau 4. 3).

Tableau 4. 3 : Détermination du taux de lithium au sein des phases lithiées et délithiées de l'échantillon LFP-H2 par l'utilisation de la loi de Végard sur les paramètres et le volume de maille.

Echantillons	LFP-H2*	LFP-H2-D2 (15min)		LFP-H2-D6 (24h)	LFP-H2-D9 (I ₂ /CHL/6h)		LFP-H2-D10 (I ₂ /CHL/24h)		LFP-H2-D8* (NO ₂ BF ₄)
Taux de délithiation	0%	71% +/- 2%		100%	13% +/- 2%		67% +/- 2%		100%
Phase	LiFePO ₄	LiFePO ₄	FePO ₄	FePO ₄	LiFePO ₄	FePO ₄	LiFePO ₄	FePO ₄	FePO ₄
a	10,322	10,287	9,849	9,834	10,317	9,859	10,292	9,838	9,828
b	6,000	5,983	5,799	5,797	5,996	5,801	5,978	5,797	5,792
Volume de maille (Å ³)	290,62(1)	289,02(2)	272,84(1)	272,27 (1)	290,37(1)	273,00 (2)	288,91(3)	272,25(1)	271,91(1)
Taux de lithium (Loi de Végard appliquée sur a)	100,0%	92,8%	4,4%	1,3%	98,9%	5,1%	93,9%	2,1%	0,0%
Taux de lithium (Loi de Végard appliquée sur b)	100,0%	91,5%	3,4%	2,3%	98,2%	4,2%	89,1%	2,6%	0,0%
Taux de lithium (Loi de Végard appliquée sur V)	100,0%	91,4%	5,0%	2,0%	98,7%	5,9%	90,9%	1,8%	0,0%
Proportion moyenne de Li	100,0%	91,9% +/- 1%	4,3% +/- 1%	1,9% +/- 1%	98,6% +/- 1%	5,1% +/- 1%	91,3% +/- 1%	2,2% +/- 1%	0,0%

* Les échantillons LFP-H2 (LiFePO₄) et LFP-H2-D8 (FePO₄), totalement délithiés avec NO₂BF₄, servent de référence.

Les taux de lithium déterminés à l'aide de la loi de Végard au sein de la phase pauvre en lithium FePO₄ pour les échantillons LFP-H2 partiellement délithiés apparaissent plus faibles que ceux déterminés pour les échantillons LFP-P (Tableau 4. 2). Ils sont cependant plus élevés au sein de la phase riche en lithium. On définit ainsi deux autres domaines de solution solide partielle Li_{1-α}FePO₄ (0<α<0,087) et Li_βFePO₄ (0<β<0,051).

L'évolution de la proportion de lithium au sein de la phase $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ ($\beta < 0,10$) en fonction du taux de délithiation indiquent des tendances légèrement différentes entre les différents échantillons (Figure 4. 9).

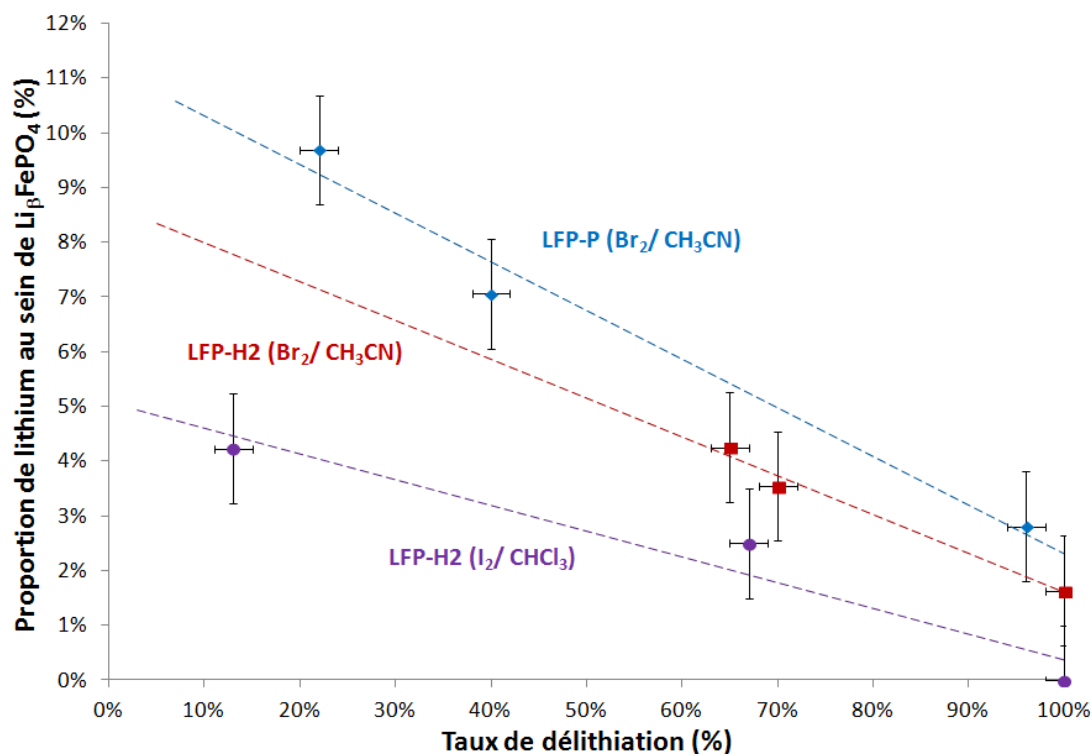


Figure 4. 9 : Evolution de la proportion de solution solide présente au sein de la phase FePO_4 déterminée par la loi de Végard en fonction du taux de délithiation pour différents échantillons.

La proportion de solution solide apparaît plus faible au sein de la phase délithiée $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ pour l'échantillon LFP-H2, en particulier lorsque l'agent oxydant est du diiode (Figure 4. 9). Il est ainsi possible que des conditions de délithiation plus douces permettent une transition de phase plus proche de l'équilibre, conduisant à des domaines de solution solide plus faibles. Ce procédé de délithiation peut être comparé à la délithiation électrochimique, comme l'a étudié le groupe de Delmas [Delmas 2008]. En effet, la délithiation électrochimique est un processus qui a l'avantage d'être contrôlé par le courant imposé. Dans les travaux de Delmas et al. [8], les régimes imposés étaient suffisamment lents (entre $C/100$ et $C/400$) pour être proches de l'équilibre thermodynamique lors de l'extraction du lithium. D'autre part, les travaux récents de Liu et al. [16] et de Zhang et al. [17] ont montré l'influence des conditions de cyclage sur la proportion de solution solide. Celle-ci s'avère plus importante à forts régimes.

En conclusion, il a été montré par diffraction des rayons X que le mécanisme de délithiation des échantillons LFP-P et LFP-H2 se produit via un système biphasé en accord avec la littérature, pour différentes conditions de délithiation. Cependant, une évolution des paramètres de maille non négligeable a été observée au sein des phases pauvre et riche en lithium. Cette évolution traduit la présence de domaines de solution solide partielle $\text{Li}_{1-\alpha}\text{FePO}_4$ ($0 < \alpha < 0,087$) et $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ ($0 < \beta < 0,095$), où α et β ont été déterminés à l'aide de la loi de Végard. La présence de solution solide à proximité des phases pures reste donc l'hypothèse la plus probable. Elle est cohérente avec l'approche mathématique de Srinivasan et al. [3,4] ainsi qu'avec les calculs thermodynamiques du groupe de Wagemaker [18,19]. Cependant, l'étendue des domaines de solution solide peut varier en fonction des conditions de délithiation et de la morphologie des particules, en accord avec les résultats expérimentaux de la littérature [11,13-15]. L'existence de domaines de solution solide, proches des compositions extrêmes, représente ainsi une étape préliminaire avant la transition de phase $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, comme l'illustre le schéma en Figure 4. 10.

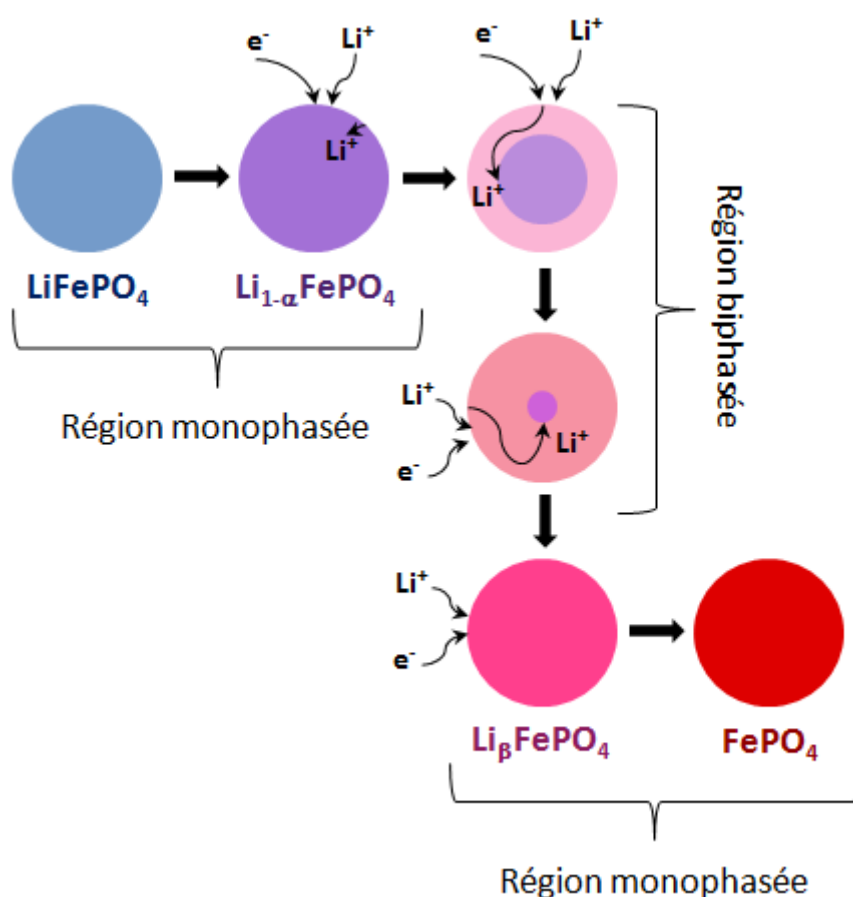


Figure 4. 10 : Schéma illustrant le mécanisme de délithiation de LiFePO_4 et mettant en jeu des domaines de solution solide. D'après le modèle "Shrinking Core" développé par Srinivasan et al. [3].

IV.3 Etude des mécanismes de délithiation chimique

IV.3.1 Etude des mécanismes mis en jeu sur l'échantillon LFP-P

L'étude précédente traitant de l'évolution des paramètres de maille de la phase délithiée en fonction du taux de délithiation a amené à considérer la présence de solution solide proche des compositions extrêmes, apparaissant au cours de la délithiation chimique. Suivant le mécanisme adopté (Shrinking Core [3,4], Core Shell [6,7], Domino-Cascade [8,20-22]), la délithiation peut amener à la coexistence des deux phases extrêmes au sein d'une cristallite. Ainsi, la taille des cristallites et les microcontraintes ont été déterminées au cours de la délithiation chimique de l'échantillon LFP-P. La taille des domaines de cohérence assimilée à la taille des cristallites a été calculée avec la fonction Thomson-Cox-Hasting via le logiciel Full Prof (Annexe 1). La Figure 4. 11 décrit l'évolution de la taille des cristallites des phases LiFePO_4 et FePO_4 en fonction de la proportion de phase délithiée.

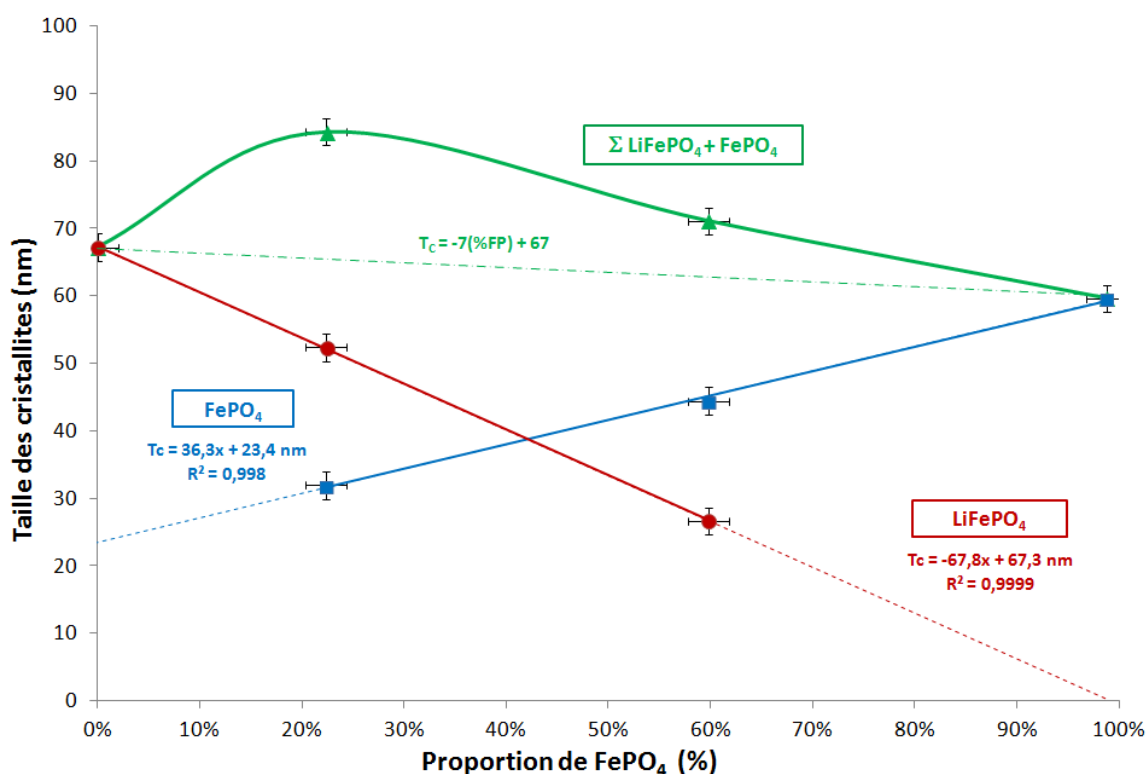


Figure 4. 11 : Evolution de la taille des cristallites des phases LiFePO_4 (rouge) et FePO_4 (bleu) avec la proportion de FePO_4 après délithiation chimique de l'échantillon LFP-P avec du dibrome dans l'acétonitrile. La courbe verte en trait plein représente la somme des tailles de cristallites des deux phases. La droite verte en traits pointillés relie la taille des cristallites de la phase LiFePO_4 pure à celle de la phase FePO_4 pure.

Au sein de l'échantillon LFP-P, la taille des cristallites de la phase lithiée diminue et la taille des cristallites de la phase délithiée augmente avec le taux de délithiation. Cette évolution semble linéaire dans les deux cas. Les cristallites de LiFePO_4 , initialement à $67 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$, mesurent environ $27 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ après 60% de délithiation. Alors qu'à 20% de délithiation les cristallites de FePO_4 mesurent $32 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ et croissent jusqu'à $60 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ lorsque la délithiation est complète.

On observe également une différence de taille entre les cristallites de la phase initiale LiFePO_4 ($T_c = 67 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$) et la phase finale FePO_4 ($T_c = 60 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$). Cette différence de taille entre les cristallites de LiFePO_4 et FePO_4 est cohérente avec la différence entre les volumes de maille de ces deux phases : $V = 290,7 \text{ \AA}^3$ pour la phase LiFePO_4 (échantillon LFP-P) et $V = 272,2 \text{ \AA}^3$ pour la phase FePO_4 (échantillon LFP-P-D3), d'où $\Delta V/V = 6,4\% \pm 0,2\%$. Ceci montre la pertinence de la démarche employée et des résultats obtenus. Ces résultats indiquent une coexistence des deux phases au sein des particules, en accord avec une approche "Single particle" dans le cas de la délithiation chimique.

Cependant, la somme des tailles des cristallites des phases LiFePO_4 et FePO_4 n'est pas constante. En effet, la taille des cristallites de la phase LiFePO_4 tend vers zéro de façon linéaire lorsque le taux de conversion augmente, alors que la taille des cristallites de la phase FePO_4 ne tend pas vers zéro pour des taux de conversion faibles. Cette observation est à relier au mécanisme spécifique de nucléation-croissance de la phase minoritaire.

Selon la littérature, plusieurs scénarios de nucléation-croissance ont été proposés ; ils sont schématisés sur la Figure 4. 12.

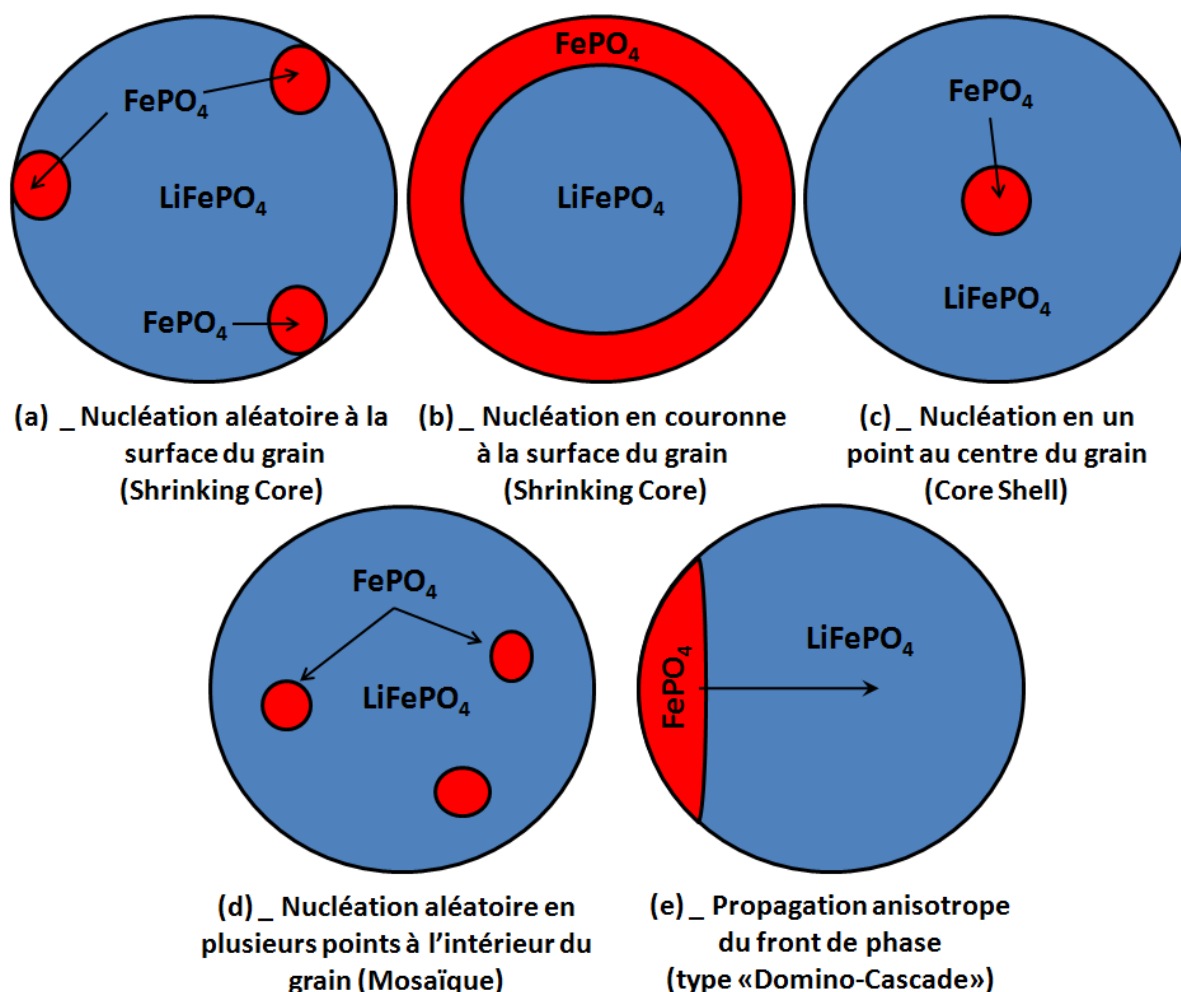


Figure 4. 12 : Représentation schématisée des différentes possibilités de nucléation-croissance de la phase FePO_4 au détriment de la phase LiFePO_4 au sein d'une particule de forme sphérique.

Les schémas (a) et (b) représentent la nucléation et la croissance de la phase FePO_4 par la surface du grain, soit en plusieurs sites de nucléation aléatoires (Figure 4. 12-a), soit de manière isotrope formant une couronne (Figure 4. 12-b). Ces mécanismes s'apparenteraient au modèle "Shrinking Core" proposé par Srinivasan et al. [3,4]. Ces approches ont l'avantage d'expliquer une variation linéaire de la taille des cristallites de LiFePO_4 en fonction du taux de délithiation.

Les schémas (c) et (d) illustrent la nucléation et la croissance de la phase FePO_4 à partir du cœur du grain, soit en un point au centre de la particule (Figure 4. 12-c), soit en différents points répartis de manière aléatoire (Figure 4. 12-d). Le schéma (c) s'apparenterait au mécanisme de type "Core-Shell" [6,7] alors que le schéma (d) s'apparenterait d'avantage au modèle "Mosaïque" proposé par Andersson et al. [2]. Ces derniers modèles provoquant des ruptures de longueurs de cohérences aléatoires au

cœur de la phase LiFePO_4 ne permettent pas de rendre compte de l'évolution des tailles de cristallites de LiFePO_4 observées expérimentalement (Figure 4. 11). Enfin, le schéma (e), quant à lui, représente la croissance de la phase FePO_4 par propagation anisotrope selon un plan préférentiel, apparenté au modèle "Domino-Cascade" [8].

Dans le cas du modèle isotrope "Shrinking Core" (schéma b), la longueur de cohérence des cristallites de la phase FePO_4 peut être estimée, en première approximation, selon deux approches (Figure 4. 13). L'approche la plus intuitive est de définir l'épaisseur r de la coquille comme taille caractéristique. Mais on peut également considérer un autre paramètre géométrique : le rayon h de la calotte inscrite dans la coquille. En pratique, la longueur de cohérence x dans une coquille évolue de 0 à $2h$.

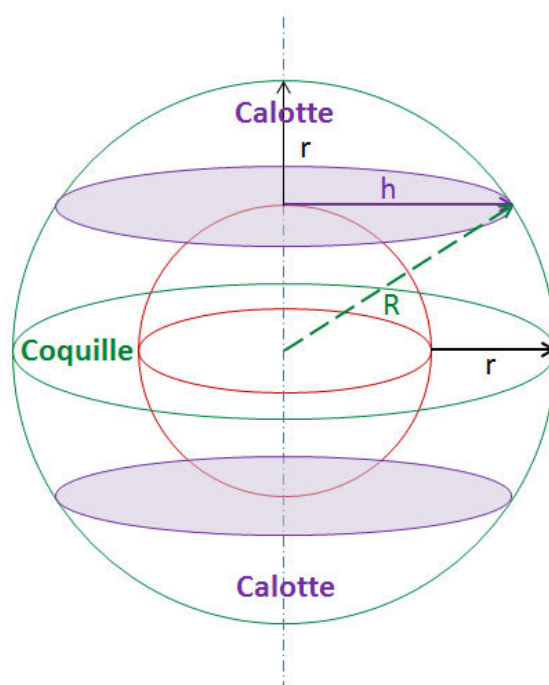


Figure 4. 13 : Représentation schématisée d'une particule sphérique biphasée (phase externe verte et phase interne rouge) illustrant le modèle de croissance "Shrinking Core". R représente le rayon de la particule, r le rayon de la "coquille" ($0 \leq r \leq R$) et h le rayon des deux "calottes" ($0 \leq h \leq R$).

Les calculs suivants ne rendent pas compte de l'évolution totale de la longueur de cohérence x . Nous nous sommes basés uniquement sur les paramètres géométriques r et h pour proposer des modèles d'évolution de la taille des cristallites en fonction du taux de conversion.

Dans le cas où le rayon de la cristallite de FePO_4 est assimilé à l'épaisseur r de la coquille entourant la particule sphérique, le pourcentage de phase FePO_4 en fonction de r est exprimé selon l'équation (4.5):

$$\%_{FP} = \frac{V_{coquille}}{V_{particule}} = 1 - \left(1 - \frac{r}{R}\right)^3 \quad (4.5)$$

Le modèle "Shrinking Core" avec la variable r donne alors la courbe orange (Figure 4. 14-a) qui sous-estime très fortement la taille des cristallites en fonction du taux de conversion.

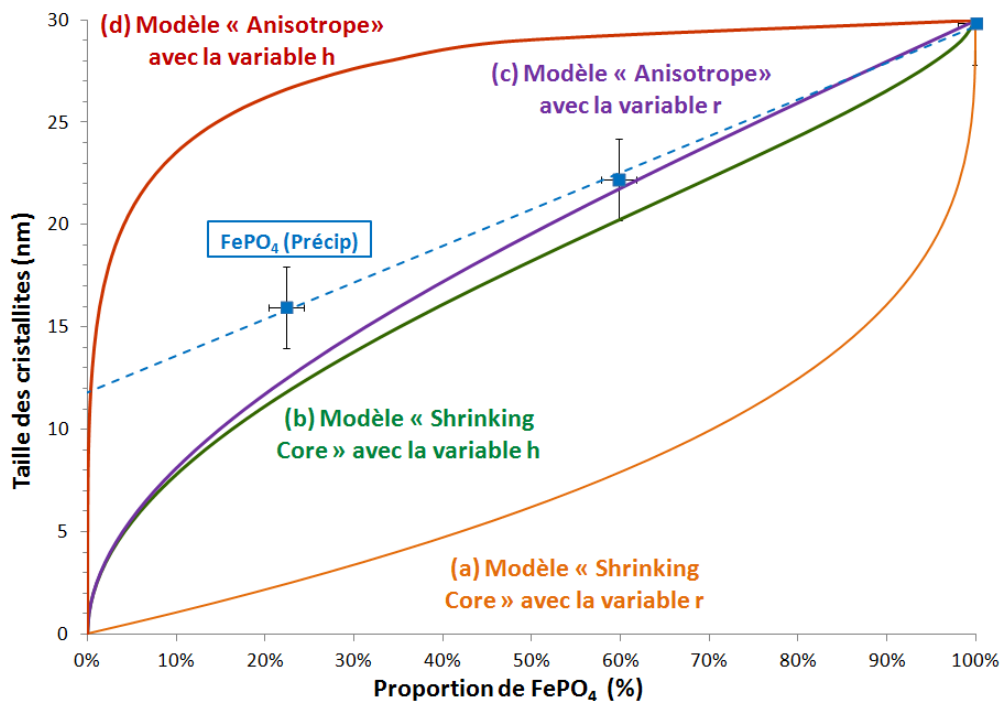


Figure 4. 14 : Evolution du rayon des cristallites de la phase en croissance FePO_4 en fonction du taux de conversion suivant le modèle "Shrinking Core" en assimilant le rayon d'une cristallite (a) à l'épaisseur r de la coquille ou (b) au diamètre h de la calotte inscrite dans la coquille ; ou suivant le modèle "Anisotrope" en assimilant le rayon d'une cristallite (c) à r ou (d) à h .

Le rayon de la calotte h intégrée dans la coquille peut s'exprimer en fonction du rayon de la particule R et de l'épaisseur de la coquille r , selon l'équation (4.6).

$$h = \sqrt{2Rr - r^2} \Leftrightarrow r = R - \sqrt{R^2 - h^2} \quad (4.6)$$

Si maintenant on considère que le rayon de la cristallite de FePO_4 est assimilé au rayon h , le pourcentage de phase FePO_4 en fonction de h est exprimé selon l'équation (4.7) :

$$\%_{FP} = 1 - \frac{(R-r)^3}{R^3} = 1 - \frac{(R^2 - h^2)^{3/2}}{R^3} \quad (4.7)$$

Le modèle "Shrinking Core" avec la variable h donne la courbe verte (Figure 4. 14-b) qui présente un accord satisfaisant avec l'évolution expérimentale de la taille des cristallites de la phase FePO_4 en fonction de sa proportion.

Un autre modèle peut être considéré : le modèle "Anisotrope" où la cristallite de la phase minoritaire croît par les extrémités de la particule de manière anisotrope selon une direction privilégiée (typiquement suivant $[100]$), comme illustré par le schéma (e) de la Figure 4. 12. La proportion de phase minoritaire s'exprime par le rapport des volumes des deux calottes sur le volume de la particule de rayon R , d'après l'équation (4.8) :

$$\%_{FP} = \frac{2 \times V_{calotte}}{V_{particule}} \quad \text{où} \quad V_{calotte} = \frac{\pi r^2}{3} (3R - r) \quad (4.8)$$

Si le rayon de la cristallite est assimilé au rayon h de la calotte, alors le pourcentage de la phase en croissance s'exprime ainsi : $\%_{FP} = \frac{[R - \sqrt{R^2 - h^2}]^2 \times [2R + \sqrt{R^2 - h^2}]}{2R^3}$; et l'évolution du rayon de la cristallite suit la courbe rouge (Figure 4. 14-d), qui surestime très fortement la taille des cristallites.

Si la taille de la cristallite est assimilée à la hauteur r de la calotte, alors le pourcentage de la phase en croissance s'exprime ainsi : $\%_{FP} = \frac{r^2 \times (3R - r)}{2R^3}$; et l'évolution du rayon de la cristallite de la phase en croissance suit la courbe violette (Figure 4. 14-c). Cette dernière est également en bonne accord avec les données expérimentales.

Dans le dernier modèle, on s'attend cependant à une anisotropie prononcée pour la taille des cristallites de la phase FePO_4 , et à une variation non linéaire de la taille des cristallites de LiFePO_4 ; ce qui n'a pas été observé.

Dans un deuxième temps, l'affinement avec la fonction Thomson-Cox-Hasting a également permis d'extraire les valeurs des microcontraintes de chaque phase en fonction de la proportion de phase délithiée au sein des échantillons LFP-P (Figure 4. 15).

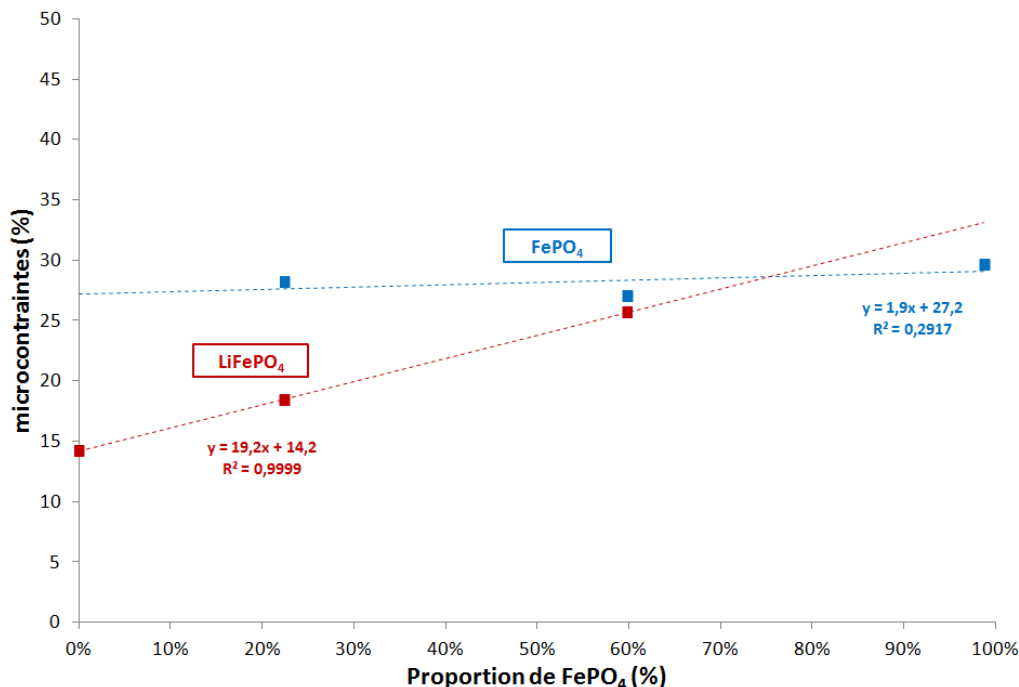


Figure 4. 15 : Evolution des microcontraintes des phases LiFePO_4 (rouge) et FePO_4 (bleu) avec la proportion de FePO_4 obtenue durant la délithiation chimique de l'échantillon LFP-P.

Lors de la délithiation de l'échantillon LFP-P, les microcontraintes de la phase LiFePO_4 augmentent de 14 % à 28% (en rouge), tandis que celles de la phase FePO_4 (en bleu) restent stables quelques soit le taux de délithiation, mais sont plus élevées (environ 30%). On peut supposer la présence d'une distribution de contraintes à l'interface entre les deux phases. L'évolution des microcontraintes confirme que les cristallites de FePO_4 s'accroissent au sein de particules initialement LiFePO_4 . Ainsi, parmi les modèles décrits en Figure 4. 12, le modèle qui semble le plus représentatif de la croissance de la phase FePO_4 au détriment de la phase LiFePO_4 pour l'échantillon LFP-P serait le modèle "Shrinking Core".

Pour pouvoir conclure sur cet aspect, des analyses réalisées par microscopie électronique en transmission en mode balayage à haute résolution (HR-STEM) couplée à la Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) ont été mises en œuvre avec le Dr. A. Boulineau. Ces différentes techniques, présentées en Annexe 3, ont permis de visualiser la répartition des phases pauvre et riche en lithium dans le cas de la délithiation partielle et complètent les caractérisations structurales afin de

proposer un mécanisme de délithiation.

Les caractérisations effectuées sur le matériau initial LFP-P ont montré que celui-ci est homogène et constitué de particules monocristallines sans défaut de structure apparent ni couche d'amorphisation (Chapitre II, Figure 2. 14, p. 104). La Figure 4. 16 illustre la répartition des phases en présence au sein d'une particule monocristalline. Après délithiation avec le dibrome dans l'acétonitrile pendant 24 h, l'échantillon LFP-P-D1 comporte 77% de phase lithiée et 23% de phase délithiée (proportions déterminées par analyses structurales).

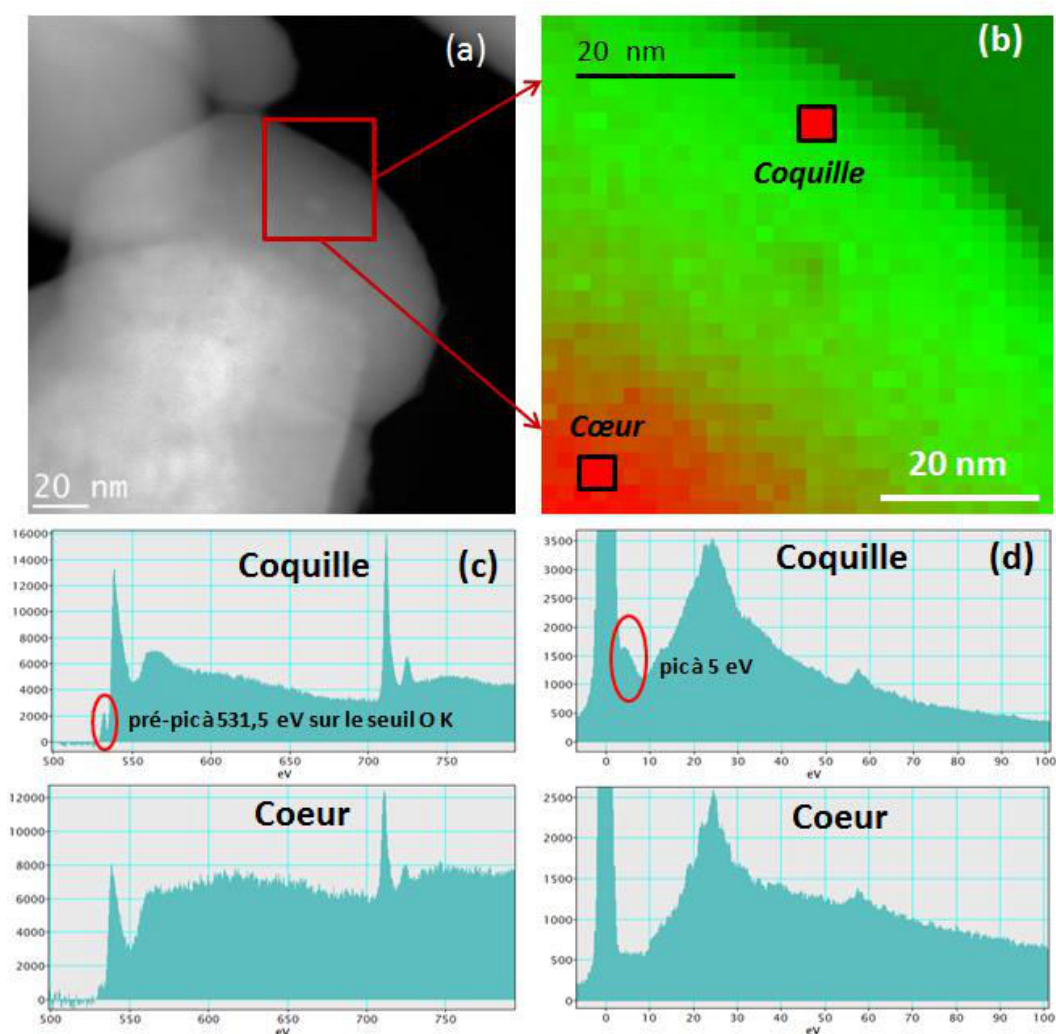


Figure 4. 16 : Clichés STEM, cartographie de phase par STEM EELS d'une particule de l'échantillon LFP-P-D1 partiellement délithié en 24 h : (a) image STEM de la particule, (b) cartographie de phase correspondant au zoom de l'image (a). Spectres EELS associés à ces deux phases : (c) *pertes de cœur* et (d) plasmons donnant une information sur la composition de l'échantillon.

La cristallite observée s'avère biphasée avec un cœur constitué de phase LiFePO_4 et une coquille constituée de phase FePO_4 . Toutes les particules observées sur les échantillons LFP-P-D1 et LFP-P-

D2 partiellement délithiées en 24 h et 48 h (taux de délithiation d'environ 20% et 60% respectivement) présentent la même répartition de phases. La délithiation de l'échantillon LFP-P suit donc un modèle de type "Shrinking Core" comme supposé précédemment, avec la phase lithiée au cœur de la cristallite et la phase délithiée en surface.

Cependant, l'échantillon LFP-P a la particularité de présenter des joints de grains reliant les particules sphéroïdales entre elles, à l'issue du traitement thermique à 600°C . Pour illustrer l'impact des joints de grains, la Figure 4. 17 présente l'hétérogénéité du mécanisme de délithiation pour l'échantillon LFP-P-D2 délithié partiellement en 48 h (taux global de délithiation de 60%).

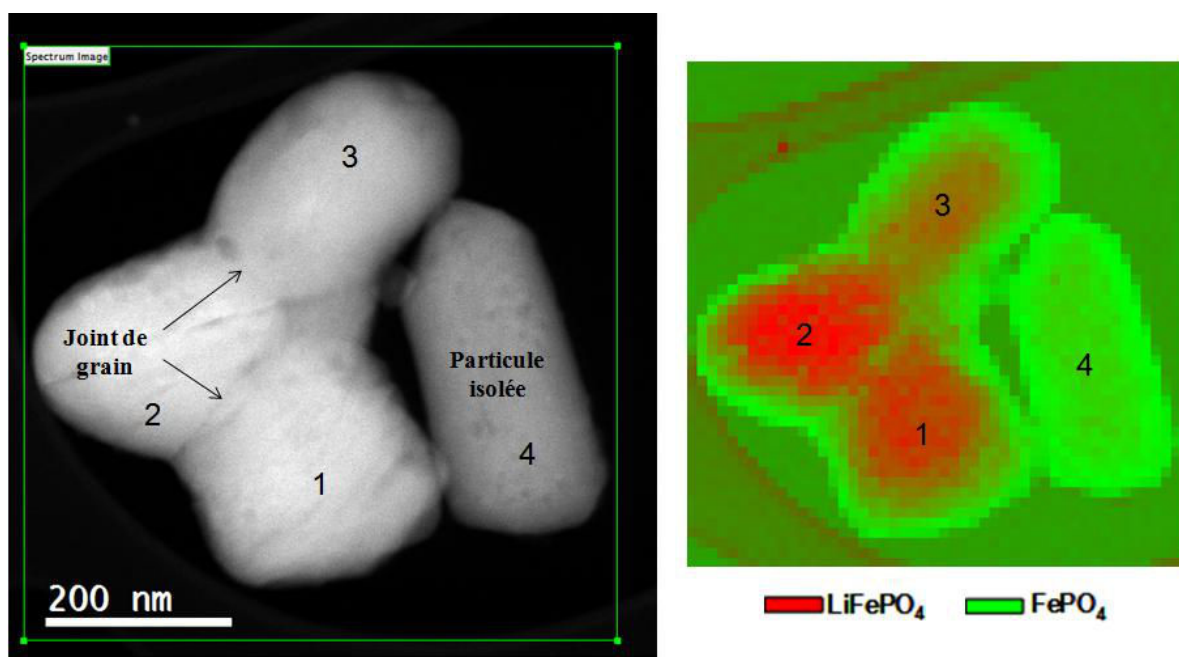


Figure 4. 17 : Clichés STEM et cartographie réalisée par EELS montrant la répartition des phases FePO_4 et LiFePO_4 au sein des particules de l'échantillon LFP-P pour trois particules partiellement délithiées et liées entre elles au niveau des joints de grains, et une particule indépendante totalement délithiée.

Les trois particules liées entre elles par des joints de grains sont partiellement délithiées en périphérie, alors que la particule indépendante est totalement délithiée. Il apparaît que la phase lithiée est majoritairement présente au niveau des joints de grains. Cela suggère que les joints de grains bloquent la délithiation chimique.

Ainsi, l'imagerie par HR-STEM et EELS confirme les hypothèses émises suites aux calculs des tailles de cristallites et des microcontraintes. Pour la première fois, le mécanisme de délithiation de type "Shrinking Core", avec la phase lithiée au cœur, a été mis en évidence expérimentalement. Nous avons

par ailleurs montré que la cinétique de délithiation lente de l'échantillon LFP-P est liée à l'entrave mécanique induites par des joints de grains. L'importante distribution de contraintes déterminée par analyses structurales, se situent probablement au niveau des joints de grains, ce qui peut expliquer l'augmentation de celles-ci dans le cas de la phase LiFePO_4 au cours de la délithiation. La fissuration des joints de grains, provoquée par des conditions de délithiation agressives, permettent ainsi de relaxer ces contraintes emmagasinées et d'accélérer la cinétique de délithiation.

Néanmoins, ces résultats ne correspondent pas à la répartition de phases observée par Laffont et al. [7] sur des poudres issues d'une synthèse similaire. Le modèle proposé est un modèle type "Core-Shell" avec un cœur de FePO_4 et une coquille de LiFePO_4 . Cependant, les conditions de synthèse, la température du recuit (500°C) et les conditions de délithiation (utilisation de l'agent oxydant NO_2BF_4) ne sont pas rigoureusement les mêmes. De plus les particules qui ont été observée sont plutôt de morphologie plaquettaire (Figure 4. 18).

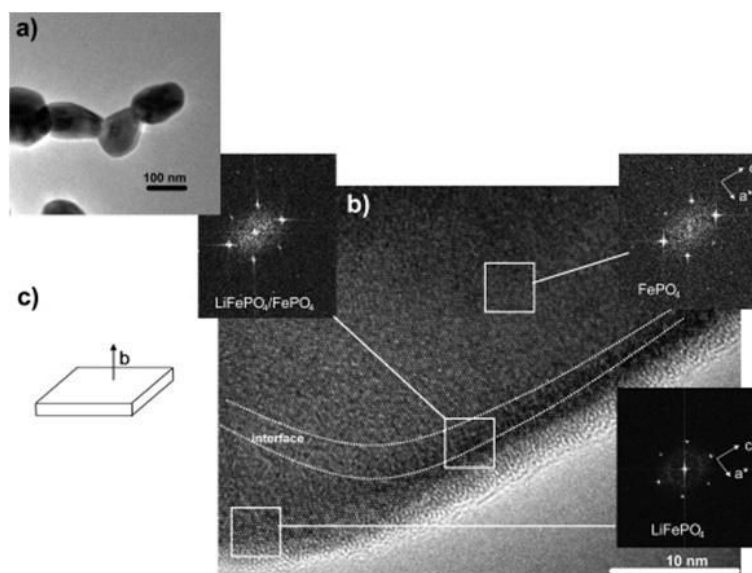


Figure 4. 18 : (a) Clichés TEM et (b) HR-TEM extraits des travaux de Laffont et al. [7] et accompagnés des transformées de Fourier sur une particule partiellement délithiée. (c) Représentation schématique des particules obtenues.

IV.3.2 Etude des mécanismes mis en jeu sur l'échantillon LFP-H2

La méthodologie adoptée pour l'analyse des mécanismes de délithiation de l'échantillon LFP-H2 est la même que celle suivie pour l'échantillon LFP-P. L'évolution de la taille des cristallites des phases FePO_4 et LiFePO_4 est cependant différente de celle observée sur l'échantillon LFP-P (Figure 4. 19).

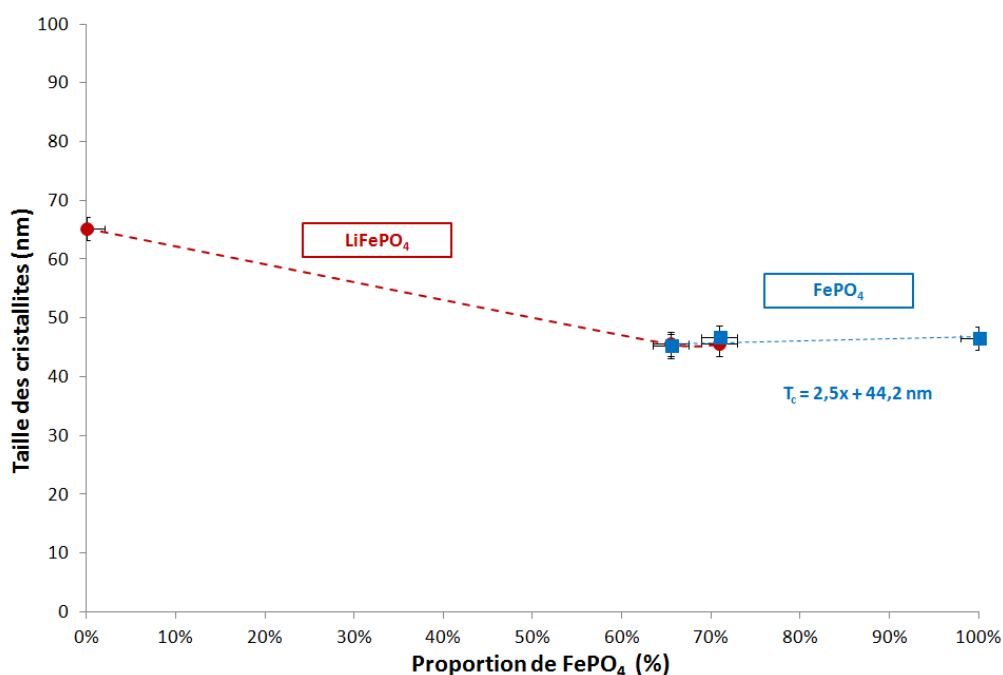


Figure 4. 19 : Evolution de la taille des cristallites des phases LiFePO_4 (rouge) et FePO_4 (bleu) avec la proportion de FePO_4 obtenue durant la délithiation chimique de l'échantillon LFP-H2 avec du Br_2 dans l'acétonitrile.

La taille des cristallites de LiFePO_4 passe de $65 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ à $45 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ après 65% de délithiation. Cependant, la taille des cristallites de FePO_4 évoluent très peu entre les échantillons partiellement délithiés et l'échantillon totalement délithié ($\approx 45 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$). De plus, les cristallites de la phase FePO_4 mesurent approximativement la même taille que celles de LiFePO_4 au sein des échantillons partiellement délithiés. Pour ces échantillons, le comportement observé pourrait être similaire à celui décrit par Delmas et al. [8] qui ont déterminé des tailles de cristallites équivalentes pour les phases LiFePO_4 et FePO_4 quel que soit le taux de conversion. Dans leurs travaux, ils observent également par microscopie électronique haute résolution que les cristallites observées sont mono-domaine, soit constituées de la phase LiFePO_4 , soit constituées de la phase FePO_4 . Il n'y a cependant pas d'effets collectifs mis en jeu dans le cas de délithiation chimique contrairement à la délithiation électrochimique étudiée par Delmas et al. [8].

L'affinement avec la fonction Thomson-Cox-Hasting a également permis d'extraire les valeurs des microcontraintes de chaque phase en fonction de la proportion de phase délithiée (Figure 4. 20).

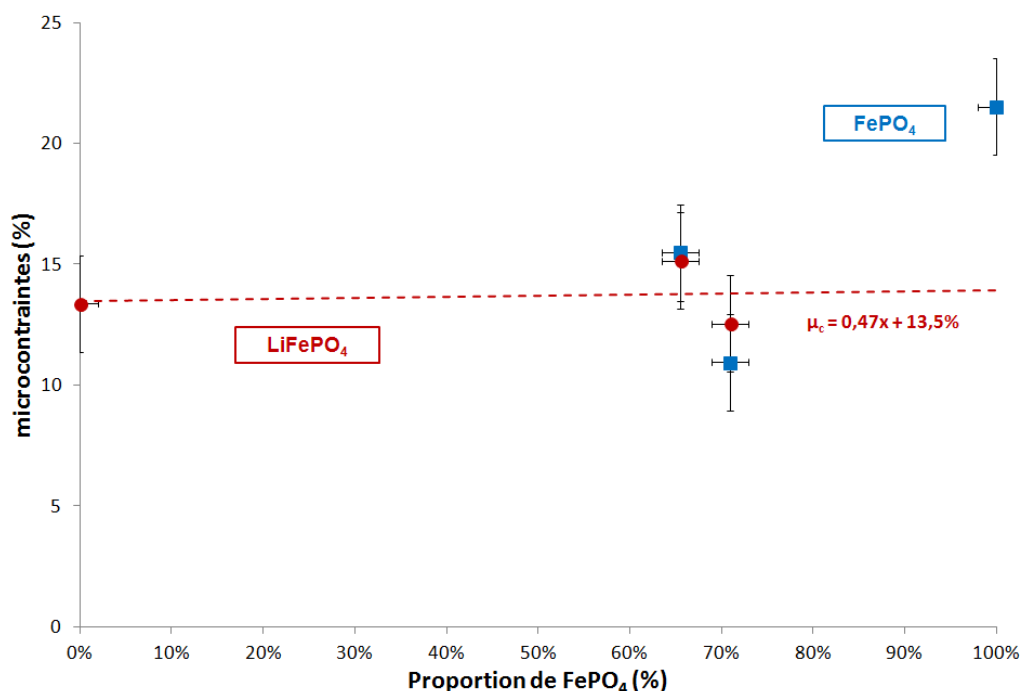


Figure 4. 20 : Evolution des microcontraintes des phases LiFePO_4 (rouge) et FePO_4 (bleu) en fonction du taux de conversion pour l'échantillon LFP-H2 délithié chimiquement avec du Br_2 dans l'acétonitrile.

Au cours de la délithiation, les microcontraintes au sein de la phase LiFePO_4 (en rouge) n'évoluent quasiment pas et restent stables autour de la valeur d'origine (14% \pm 2%). Concernant la phase FePO_4 , les microcontraintes sont similaires à celles de la phase LiFePO_4 pour les échantillons partiellement délithiés. Par contre, elles augmentent jusqu'à 22% au sein de la phase FePO_4 lorsque la délithiation est complète. Les microcontraintes sont globalement plus faibles au sein de cet échantillon qu'au sein de l'échantillon LFP-P.

Pour résoudre ces contradictions, des observations ont été réalisées par TEM, avec des clichés de diffraction, présentées en Figure 4. 21. Celle-ci permet de visualiser la présence simultanée des phases LiFePO_4 et FePO_4 au sein d'une particule plaquettaire de l'échantillon LFP-H2 partiellement délithié après 15 min (échantillon LFP-H2-D2 comprenant 29% de phase lithiée et 71% de phase délithiée).

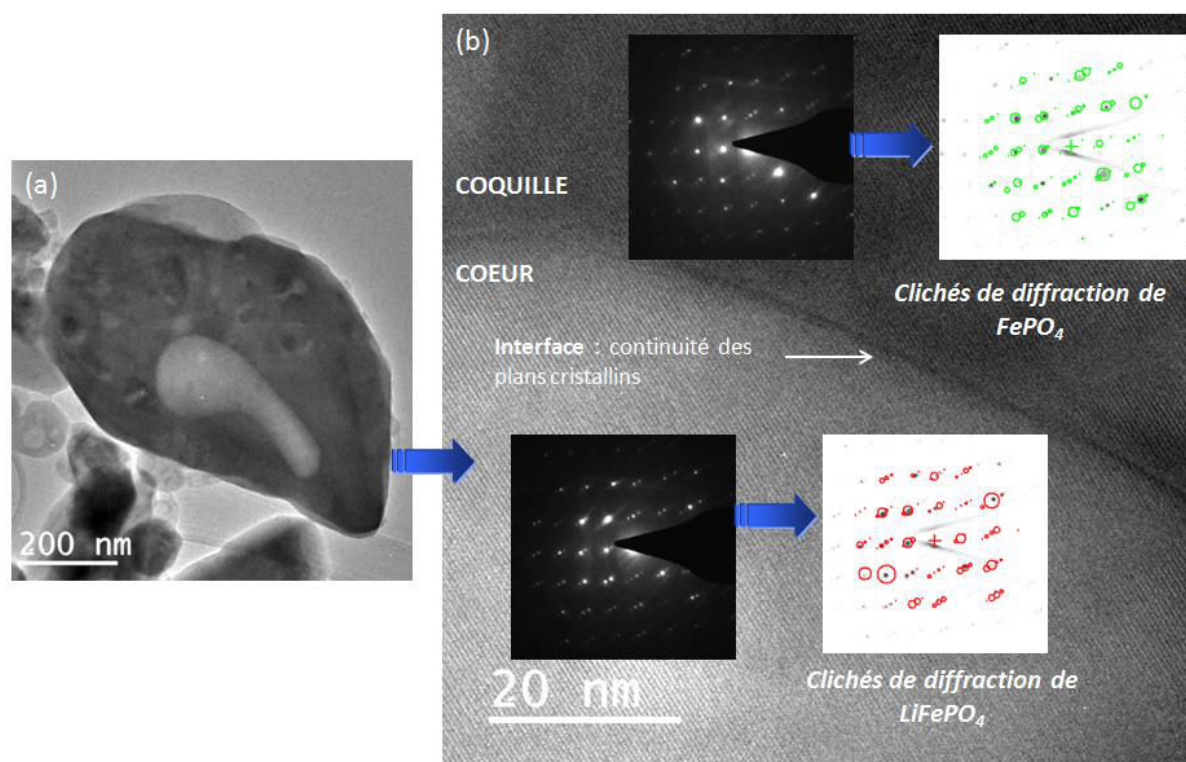


Figure 4. 21 : (a) Cliché TEM d'une particule plaquettaire partiellement délithiée. (b) Clichés de diffraction électronique des phases LiFePO_4 (cœur) et FePO_4 (coquille) et visualisation de l'interface.

L'indexation des clichés de diffraction ont permis d'identifier la phase LiFePO_4 au cœur de la particule et la phase FePO_4 proche de la coquille. Le mécanisme de délithiation de l'échantillon LFP-H2 suit donc également un modèle de type "Shrinking Core". L'interface est clairement visible à la surface de la plaquette et les plans cristallins sont continus d'une phase à l'autre. Cette continuité des plans cristallins confirme que la délithiation s'est bien propagée des bords vers le centre de la plaquette, et que la présence de la phase LiFePO_4 n'est pas associée à la présence d'une autre cristallite à la surface de la plaquette étudiée.

Les bâtonnets de plus petite taille que les plaquettes (≈ 100 nm contre ≈ 700 nm) apparaissent quant à eux totalement délithiés. Cette observation serait cohérente avec l'évolution des tailles des cristallites et des microcontraintes des phases LiFePO_4 et FePO_4 . En effet, les analyses structurales détectent principalement les petites cristallites qui sont toutes entièrement délithiées à 70% de conversion. Il y a donc un effet de taille sur la vitesse de délithiation totale. Les particules de plus petite dimension se convertissent très rapidement en FePO_4 , alors que les plaquettes de taille plus importante présente une cinétique de délithiation chimique plus lente selon un mécanisme "Shrinking Core".

Le mécanisme de délithiation de type "Shrinking Core" n'a pas été préalablement observé dans la littérature au sein de particules de géométrie plaquettaire. Chen et al. [6] ont d'avantage observé les

phases lithiée et délithiée de part et d'autre des dislocations présentes au sein de plaquettes micrométriques (Figure 4. 22). Ces fissures se propageant le long de l'axe $[001]$ (Figure 4. 22-b), perpendiculairement au front de phase, sont dues à des contraintes interfaciales relativement importantes.

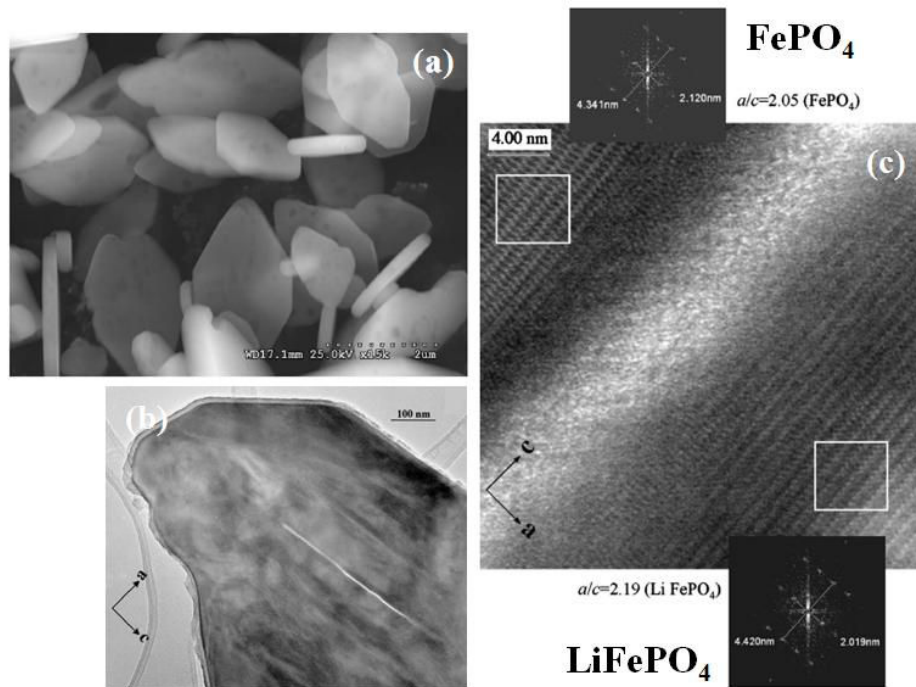


Figure 4. 22 : (a) Image MEB montrant des plaquettes de LiFePO_4 . (b) Image TEM montrant une *dislocation au sein d'une cristallite séparant les phases FePO_4 et LiFePO_4* . (c) Image HRTEM et transformée de Fourier réalisées sur les phases FePO_4 et LiFePO_4 , où l'*interphase serait un domaine de solution solide* [6].

IV.4 Discussion et conclusions

Dans un premier temps, l'analyse approfondie des diffractogrammes de rayons X a montré que le passage de la phase lithiée à la phase délithiée se fait par l'intermédiaire d'un domaine biphasé, avec la présence de faibles domaines de solution solide. L'application de la loi de Végard sur les paramètres de maille des phases LiFePO_4 et FePO_4 a permis de quantifier le taux de lithium contenu dans les domaines de solution solide partielle $\text{Li}_{1-\alpha}\text{FePO}_4$ ($0 < \alpha < 0,087$) et $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ ($0 < \beta < 0,095$). Bien que la diffraction neutronique aurait fourni des résultats plus précis, cette première approche est néanmoins en bon accord avec les modèles [3,4] et les résultats expérimentaux de la littérature [11,13-15]. Cependant, ces phases intermédiaires n'ont pas pu être identifiées par microscopie électronique.

Dans un deuxième temps, les caractérisations réalisées par HR-TEM et STEM-EELS ont confirmé les hypothèses émises à partir de l'évolution de la taille des cristallites et des microcontraintes au cours de la délithiation. Sur les clichés réalisés par HR-TEM, il est clairement visible que la phase lithiée se situe au cœur de particules monocristallines et que la phase délithiée se situe sur la surface. Ainsi, les mécanismes mis en jeu lors de la délithiation des échantillons LFP-H2 et LFP-P s'avèrent être les mêmes et suivent un modèle "Shrinking Core".

Les clichés de microscopie électronique ont également permis d'élucider la différence spectaculaire entre la cinétique de délithiation des échantillons LFP-P et LFP-H2. En effet, la cinétique de délithiation quasiment cent fois plus lente pour l'échantillon LFP-P s'explique par la présence des joints de grains. Pour un taux de délithiation de 60%, il a été observé que des particules partiellement frittées entre elles comportent la phase LiFePO_4 majoritairement au cœur de la particule et à proximité des joints de grains ; alors qu'une particule isolée s'avère totalement délithiée dans les mêmes conditions. Ces joints de grains ont donc pour effet de bloquer la propagation de la transition de phase à cause de microcontraintes très fortes, conduisant à un mécanisme de délithiation de type "Shrinking Core". Dans le cas de l'échantillon LFP-H2, dont la cinétique de délithiation est très rapide, seule les plaquettes de taille plus importante (autour de 700 nm de longueur) présentent une répartition des phases lithiée et délithiée suivant le modèle "Shrinking Core". Les petites particules, mesurant autour de 100 nm de longueur et constituant environ 75% de la population, ont été totalement délithiées en très peu de temps.

La mise en évidence expérimentale du mécanisme "Shrinking Core" lors de la délithiation chimique de LiFePO_4 est inédite. Ce mécanisme a d'ailleurs été plusieurs fois réfuté car il n'est pas en accord avec les observations et les interprétations issues des travaux antérieurs [5-9,20-22]. Au vu des calculs établis par Malik et al. [23], récemment confirmés expérimentalement [16,17,24,25], cette transition de phase ne s'effectuerait pas via un domaine biphasé, mais via une solution solide à l'état hors équilibre,

conduisant à une séparation des phases extrêmes uniquement à l'état relaxé. Par conséquent, la répartition des phases lithiées et délithiées, associée à la présence de domaines de solution solide partielle, dépend fortement de la taille et de la géométrie des particules, des défauts ponctuels et des joints de grains, ainsi que des conditions de délithiation.

Pour aller plus loin, on peut alors imaginer que le mécanisme de délithiation ne s'effectue pas exactement de la même manière au sein des échantillons LFP-P et LFP-H2, de par leur géométrie différente (plaquettaire dans le cas de l'échantillon LFP-H2 ; sphéroïdale dans le cas de l'échantillon LFP-P). Les schémas de la Figure 4. 23 illustrent deux approches hypothétiques pour correspondre aux géométries spécifiques des particules observées.

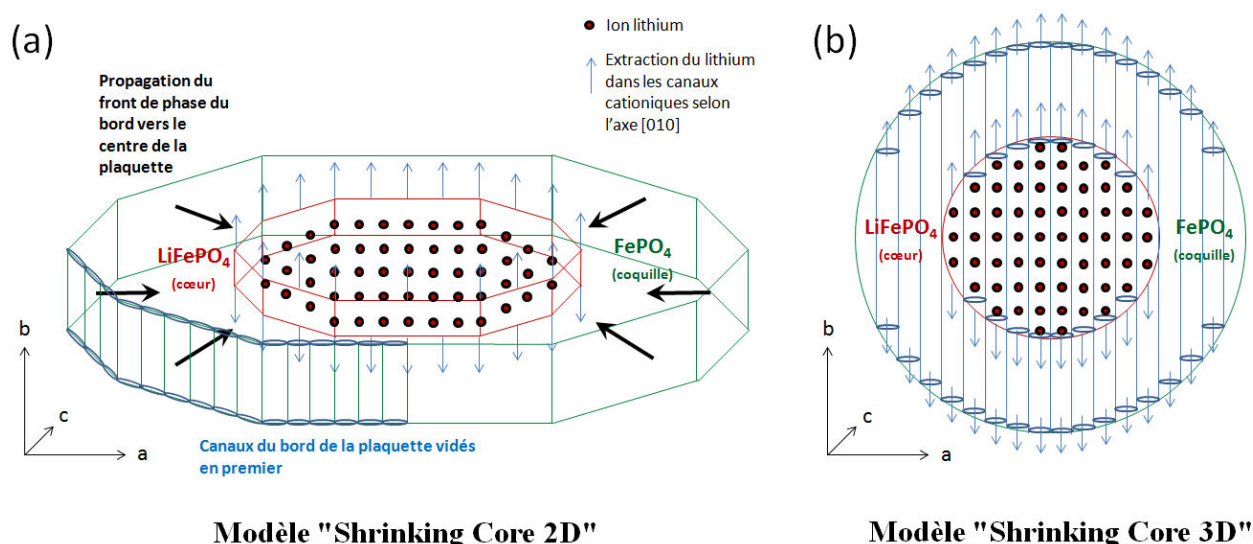


Figure 4. 23 : Représentation hypothétique de l'extraction des ions lithium au sein de particules de géométrie (a) plaquettaire suggérant un modèle "Shrinking Core 2D" et (b) sphéroïdale suggérant un modèle "Shrinking Core 3D".

Dans le cas des plaquettes de l'échantillon LFP-H2, un mécanisme "Shrinking Core" à deux dimensions semblerait cohérent avec la géométrie observée (Figure 4. 23-a). En effet, les canaux d'extraction du lithium orientés le long de l'axe $[010]$ correspondent théoriquement à l'épaisseur de la plaquette de plus faible dimension. Ceci est lié aux aspects thermodynamiques de la croissance des particules de LiFePO_4 favorisée dans le plan (010) due à la diffusion anisotrope du lithium [26]. La cinétique de délithiation rapide au sein de cet échantillon pourrait s'expliquer par le fait que lorsqu'un canal commence à se délithier, il se délithie entièrement de manière quasi-instantanée [8,27]. Cependant, il semblerait que tous les canaux ne se vidant pas simultanément, ce qui pourrait expliquer

l'observation d'une plaquette biphasée, où la phase FePO_4 se situe en périphérie (Figure 4. 21). L'hypothèse formulée ici est que les ions Li^+ s'extraient d'abord des canaux situés sur les contours de la plaquette. Ainsi, le front de phase se déplacerait des bords vers le centre parallèlement aux plans cristallins (Figure 4. 23-a). Dans le cas des particules sphériques de l'échantillon LFP-P, un mécanisme à trois dimensions semblerait plus intuitif, bien que la diffusion du lithium soit anisotrope selon l'axe [010]. En effet, la Figure 4. 23-b illustre un modèle où les canaux au sein d'une sphère sont de longueurs différentes. Dans ce cas, il se pourrait que certains canaux soient partiellement vidés.

Ces modèles peuvent être appuyés par les travaux de Wagemaker et Van der Ven [18,19] qui énoncent que la géométrie particulière représente un critère important sur la détermination des limites de solubilité des deux phases, et donc sur le mécanisme de transition de phase. De manière générale, les propriétés thermodynamiques des matériaux (potentiels chimiques et d'énergie de Gibbs, énergies de surface et d'interface) sont liées à la taille et la forme de leurs particules. Les approches proposées restent néanmoins intuitives et n'ont pas pu être vérifiées par un modèle calculatoire.

IV.5 Références bibliographiques

- [1] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. J. Electrochem. Soc. **1997**, 144, 1188.
- [2] Andersson, A.; Thomas, J. J. Power Sources **2001**, 97–98, 498.
- [3] Srinivasan, V. and Newman, J. J. Electrochem. Soc. **2004**, 151, A1517.
- [4] Srinivasan, V. and Newman, J. Electrochem. Solid-State Lett. **2006**, 9, A110.
- [5] Prosini, P. P. J. Electrochem. Soc. **2005**, 152, A1925.
- [6] Chen, G.; Song, X.; Richardson, T. J. Electrochem. Solid-State Lett. **2006**, 9, A295.
- [7] Laffont, L. et al. Chem. Mater. **2006**, 18, 5520.
- [8] Delmas, C.; Maccario, M.; Croguennec, L.; Le Cras, F.; Weill, F. Nat. Mater. **2008**, 7, 665.
- [9] Ramana, C. V.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C. M.; Zaghib, K. J. Power Sources **2009**, 187, 555.
- [10] Andersson, A. S.; Kalska, B.; Häggström, L.; Thomas, J. O. Solid State Ionics **2000**, 130, 41.
- [11] Yamada, A.; Koizumi, H.; Sonoyama, N.; Kanno, R. Electrochem. Solid-State Lett. **2005**, 8, A409.
- [12] Amisse, R. On the role of structural defects within $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) positive electrode materials for Li-batteries; Université de Picardie Jules Verne, **2014**.
- [13] Yamada, A. et al., Nat. Mater. **2006**, 5, 357.
- [14] Meethong, N.; Huang, H.-Y. S.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. Electrochem. Solid-State Lett. **2007**, 10, A134.
- [15] Kobayashi, G. et al. Adv. Funct. Mater. **2009**, 19, 395.
- [16] Liu, H. et al. Science **2014**, 344(6191), 1252817.
- [17] Zhang, X. et al. Nano Lett. **2014**, 14, 2279.
- [18] Wagemaker, M.; Mulder, F. M.; Van der Ven, A. Adv. Mater. **2009**, 21, 2703.
- [19] Van der Ven, A.; Garikipati, K.; Kim, S.; Wagemaker, M. J. Electrochem. Soc. **2009**, 156, A949.
- [20] Brunetti, G. et al. Chem. Mater., **2011**, 23, 4515.
- [21] Robert, D. Etude multi-échelle des mécanismes de délithiation et de dégradation d'électrodes à base de LiFePO_4 et de Silicium pour accumulateur Li-ion ; Université de Grenoble, **2013**.
- [22] Robert, D. et al. ACS Nano, **2014**, 7(12), 10887.
- [23] Malik, R.; Zhou, F.; Ceder, G. Nat. Mater., **2011**, 10, 587.

- [24] Orikasa, Y. et al. Chem. Mater. **2013**, 25, 1032.
- [25] Orikasa, Y. et al. J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 5497.
- [26] Fisher, C. A. J.; Islam, M. S. J. Mater. Chem. **2008**, 18, 1209.
- [27] Malik, R.; Burch, D.; Bazant, M.; Ceder, G. Nano Lett. **2010**, 10, 4123.

Chapitre V. Caractérisations électrochimiques des phases LiFePO_4 et NaFePO_4

CHAPITRE V. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES PHASES LiFePO_4 ET NaFePO_4	179
V.1 INTRODUCTION	181
V.2 ETUDE DE L'INSERTION ELECTROCHIMIQUE DES IONS Li^+	182
V.2.1 Démarche d'analyse des données électrochimiques	182
V.2.2 Caractéristiques électrochimiques des matériaux LiFePO_4	185
V.2.3 Comparaison des matériaux LiFePO_4 après délithiation partielle ou totale	192
V.3 ETUDE DE L'INSERTION ELECTROCHIMIQUE DES IONS Na^+	196
V.3.1 Comparaison des caractéristiques électrochimiques des échantillons LFP-P-D et LFP-H2-D en demi cellule sodium	196
V.3.2 Etude de l'insertion électrochimique des ions Na^+ au sein d'un matériau industriel LiFePO_4 non délithié	204
V.4 RESUME ET CONCLUSIONS	208
V.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	209

V.1 Introduction

Les matériaux préalablement synthétisés par voie hydrothermale (LFP-H2) et par précipitation (LFP-P), puis délithiés chimiquement, ont été mis en forme en tant qu'électrodes positives. Ces matériaux ont été caractérisés électrochimiquement en demi-cellules comportant une électrode négative de lithium métal ou de sodium métal. Les électrodes réalisées à base de matériaux d'insertion inorganiques se présentent généralement sous forme de films composites comportant trois éléments : la matière active qui est le réservoir d'énergie de la batterie, le carbone qui assure la percolation électronique et un liant polymère pour donner de la tenue mécanique à l'électrode. Les travaux de recherche de Guy et al. [1-3] et de Fongy et al. [4,5] ont montré l'impact de la formulation d'électrodes sur les performances électrochimiques. Notamment, une répartition optimale des différents constituants au sein de l'électrode composite est nécessaire afin d'obtenir une connexion intime de la matière active aux réseaux percolant ionique et électronique.

Lors de notre étude, deux types d'électrodes ont été réalisés. Tout d'abord, des électrodes composites ont été élaborées à partir d'encres contenant la matière active, du noir de carbone (Super C65_Timcal) et un liant polymère (PVdF 6020_Solvay). L'encre a ensuite été déposée sur des collecteurs métalliques. Des électrodes constituées uniquement de poudre (matière active et carbone) ont également été réalisées. Les différentes étapes de préparation des électrodes composites et des électrodes "poudre", ainsi que le montage des cellules électrochimiques et les tests réalisés, sont présentés en Annexe 5.

Le but du Chapitre V est d'étudier la signature électrochimique des matériaux préalablement synthétisés par précipitation et méthode hydrothermale (Chapitre II) et d'analyser leur comportement lors de l'insertion/désinsertion électrochimique des ions Li^+ et Na^+ au sein de la structure olivine FePO_4 . L'un des aspects importants de ce chapitre est aussi de comparer le comportement des échantillons LFP-P et LFP-H2 en délithiation électrochimique par rapport à la délithiation chimique (Chapitres III et IV).

V.2 Etude de l'insertion électrochimique des ions Li^+

V.2.1 Démarche d'analyse des données électrochimiques

Plusieurs cellules électrochimiques ont été caractérisées à différents régimes sur un grand nombre de cycles pour déterminer la capacité obtenue et son évolution au cours du cyclage. Les courbes galvanostatiques en fonction du taux d'insertion et les courbes dérivées de la capacité en fonction du potentiel ont également été étudiées pour évaluer les phénomènes de polarisation.

La méthodologie d'exploitation des résultats est présentée à partir d'un matériau LiFePO_4 industriel de référence (Umicore) enrobé de carbone. La formulation choisie pour réaliser des électrodes composites à partir de ce matériau est la suivante : les pourcentages massiques de matière active/carbone Super C65/PVdF ont été fixés à 80/10/10, où la matière active et le carbone ont préalablement été broyés manuellement en voie liquide puis mélangés avec un mixeur (Ultra Turax). Le mélange de poudre séché a été mis en suspension dans une solution de PVdF dissous dans la N-méthyl pyrrolidone (NMP). Un volume de 20 μL d'encre liquide à une concentration de 140 g/L a été déposé sur des collecteurs d'acier inoxydable, pour obtenir un grammage de 1 à 2 mg/cm^2 (protocole expérimental détaillé en Annexe 5).

Un exemple des caractérisations électrochimiques réalisées sur le LiFePO_4 industriel cyclé en demi-cellule lithium aux régimes de C/40, C/20, C/10 et C/5 pendant 27 cycles est présenté sur les Figures 5. 1 et 5. 2.

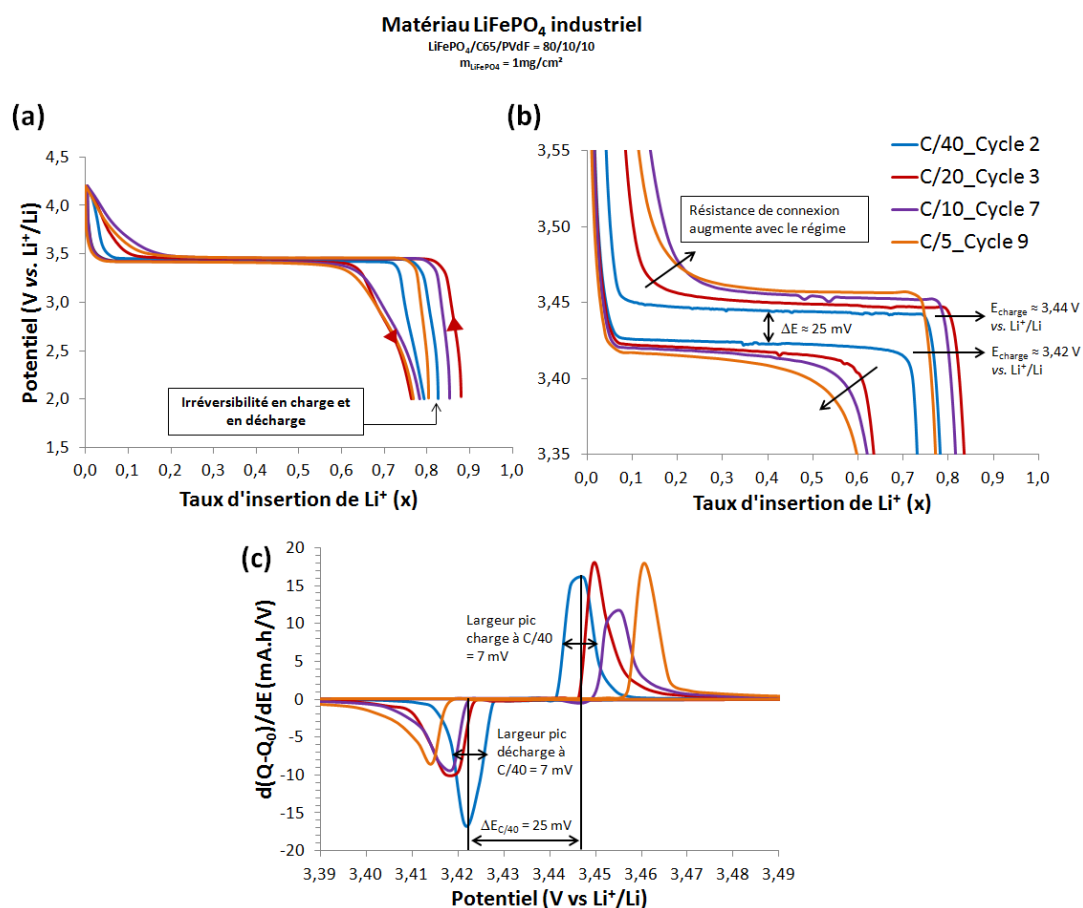


Figure 5. 1 : Caractérisations électrochimiques en cyclage galvanostatique du matériau industriel LiFePO_4 . (a) Potentiel en fonction du taux d'insertion de Li^+ , (b) zoom sur l'hystérésis des plateaux de charge/décharge, (c) courbes dQ/dE en fonction du potentiel.

Les courbes galvanostatiques présentent des plateaux de potentiel aux alentours de 3,43 V vs. Li^+/Li , pouvant atteindre un taux d'insertion proche de 90% de la capacité théorique de LiFePO_4 (170 mA.h/g) en charge pour le premier cycle à C/40 (Figure 5. 1-a). Le taux d'insertion diminue en dessous de 80% au cours des décharges suivantes, ce qui correspond à une capacité massique de 136 mA.h/g. L'évolution de la capacité restituée en fonction du nombre de cycles et du régime est présentée sur la Figure 5. 2.

L'hystérésis de potentiel entre les plateaux de charge et de décharge est liée à la résistance interne qui comprend la résistance de transfert de charge, la résistance de diffusion des espèces ioniques et la résistance de l'électrolyte. Pour l'échantillon LiFePO_4 industriel, la polarisation entre les plateaux de charge et de décharge est relativement faible, environ 25 mV au régime C/40 (Figure 5. 1-b). Lorsque le régime augmente, les valeurs de potentiel ont tendance à s'écarter des potentiels des plateaux en fin de charge et de décharge. La polarisation aux extrémités des plateaux montre la contribution de la résistance de connexion du matériau actif au réseau percolant électronique, qui s'ajoute aux autres résistances précédemment décrites.

Ces différentes contributions sont davantage visibles sur le tracé de la courbe dQ/dE en fonction du potentiel (Figure 5. 1-c et d). La différence entre le pic d'oxydation et le pic de réduction affiche une polarisation de 25 mV entre les plateaux de charge/décharge à C/40. Les pics s'écartent lorsque le régime augmente, traduisant l'augmentation de l'hystérésis des plateaux (45 mV à C/5). La polarisation associée aux résistances de connexion est illustrée par la largeur à mi-hauteur des pics d'oxydation et de réduction. A C/40, la largeur des pics est de 7 mV à la charge et à la décharge.

Après la perte irréversible initiale, la capacité massique obtenue au cours des cycles aux différents régimes testés est stable en décharge et quasiment constante (Figure 5. 2). Elle se situe autour de 77% de la capacité massique théorique de LiFePO_4 , équivalent à 131 mA.h/g. Ces résultats sont relativement proches des résultats obtenus sur des matériaux industriels formulés de manière optimale (capacité massique de 155 mA.h/g, équivalent à 91% de la capacité théorique de LiFePO_4).

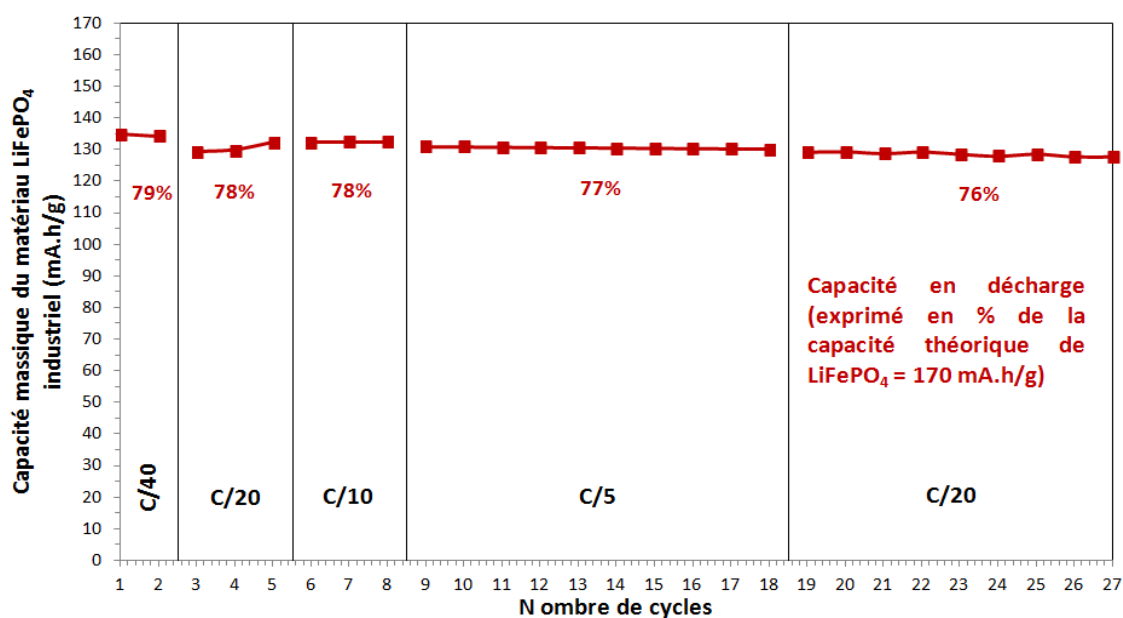


Figure 5. 2 : Evolution de la capacité massique de LiFePO_4 en fonction du nombre de cycles de décharge et du régime. Les pourcentages de capacité obtenus sont exprimés par rapport à la capacité massique théorique du matériau LiFePO_4 de 170 mA.h/g.

Ainsi, les caractérisations électrochimiques, réalisées sur un matériau industriel enrobé de carbone, permettent de valider la formulation d'électrode adoptée puisque la capacité obtenue en décharge est relativement élevée et constante en fonction du régime. Le matériau ne perd que 3% de capacité à la fin de cyclage, avec une bonne réversibilité entre la charge et la décharge. Cependant, cette formulation n'est pas totalement optimisée puisque l'on observe une augmentation de la résistance de connexion à hauts régimes, témoignant d'une mauvaise connexion d'une petite partie de la matière active aux réseaux percolant ionique et électronique.

V.2.2 Caractéristiques électrochimiques des matériaux LiFePO_4

Les matériaux LiFePO_4 synthétisés préalablement par méthode hydrothermale (LFP-H2) et par précipitation (LFP-P) ont été mis en forme suivant le même protocole que le matériau industriel présenté en Figures 5. 1 et 5. 2. Des résultats caractéristiques de cyclage sont présentés sur la Figure 5. 3. Ces matériaux non enrobés de carbone présentent des capacités massiques beaucoup plus faibles que le matériau LiFePO_4 industriel.

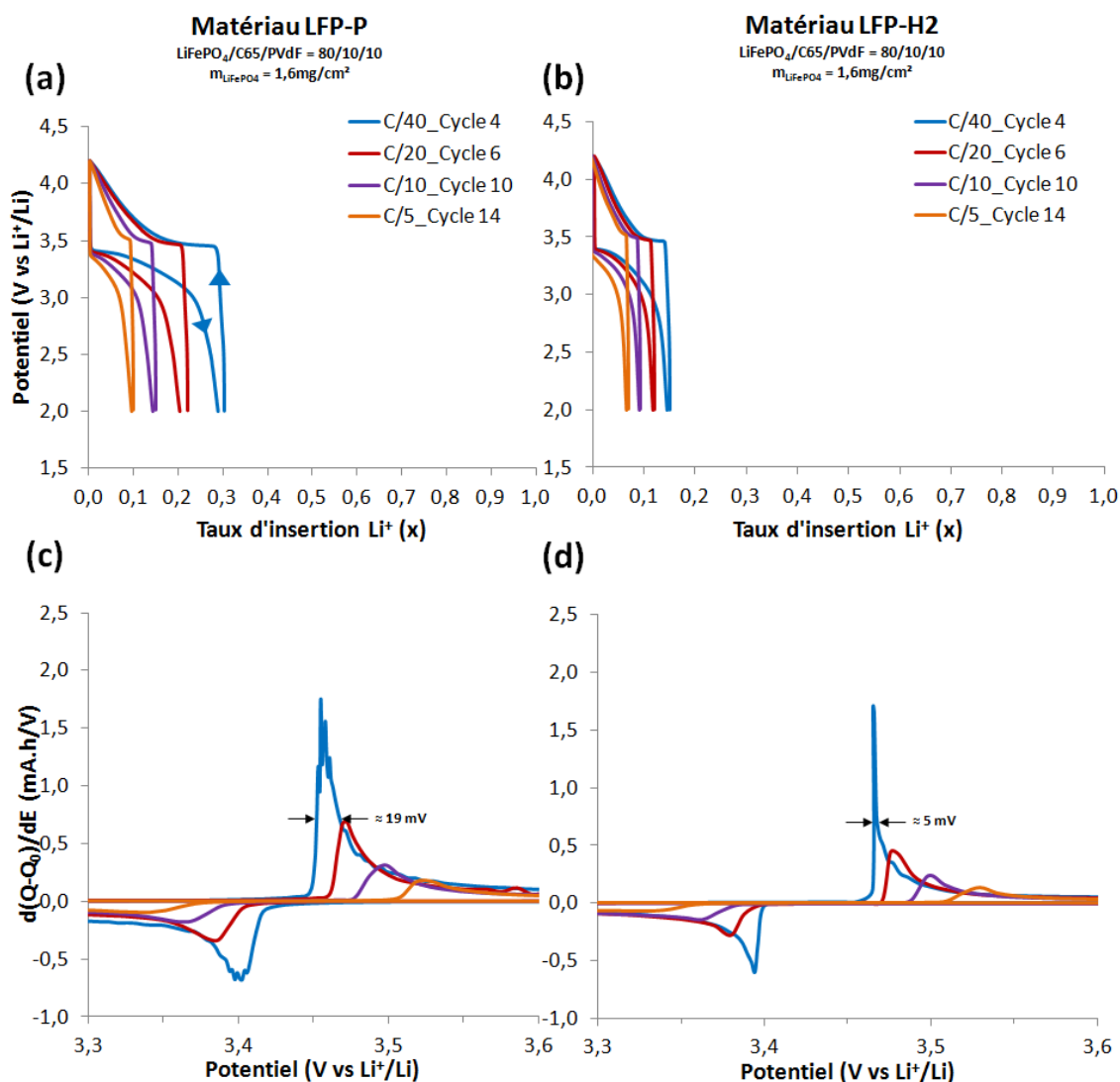


Figure 5. 3 : Courbes galvanostatiques pour (a) LFP-P et pour (b) LFP-H2 ; courbes dérivées de la capacité en fonction du potentiel pour (c) LFP-P et pour (d) LFP-H2 à différents régimes.

La forme des courbes est similaire pour ces deux matériaux. Les courbes galvanostatiques sont constituées d'un plateau relativement bien défini à faible régime principalement en début de charge

(Figure 5. 3-a et b). Ce plateau est fortement altéré en fin de charge et de décharge, il donne lieu respectivement à une augmentation ou à une diminution du potentiel. Comme dans le cas du matériau industriel, ce phénomène de polarisation traduit principalement une mauvaise connexion d'une partie de la matière active au réseau percolant. L'hystérésis de potentiel des plateaux de charge/décharge est également plus importante.

Les courbes dQ/dE en fonction du potentiel sont assez semblables pour les deux matériaux (Figure 5. 3-c et d). La différence entre les potentiels des pics d'oxydation et de réduction est légèrement plus importante dans le cas du LFP-H2 (60 mV pour LFP-P contre 70 mV pour LFP-H2 à C/40), traduisant une résistance de polarisation plus importante. Cependant, la largeur des pics à mi-hauteur est plus grande dans le cas du LFP-P (≈ 19 mV pour LFP-P contre ≈ 5 mV pour LFP-H2 : valeurs mesurées sur les courbes dérivées en charge à C/40) montrant une distribution de connexion plus large au réseau percolant électronique pour LFP-P que pour LFP-H2.

Au début du cyclage et à faible régime, le matériau LFP-P présente un taux d'insertion plus élevé que le matériau LFP-H2 : 29% pour LFP-P contre 15% pour LFP-H2 à C/40 (Figure 5. 4). Cependant, les capacités obtenues sont à peu près similaires à hauts régimes, bien qu'elles soient très faibles (≈ 14 mA.h/g).

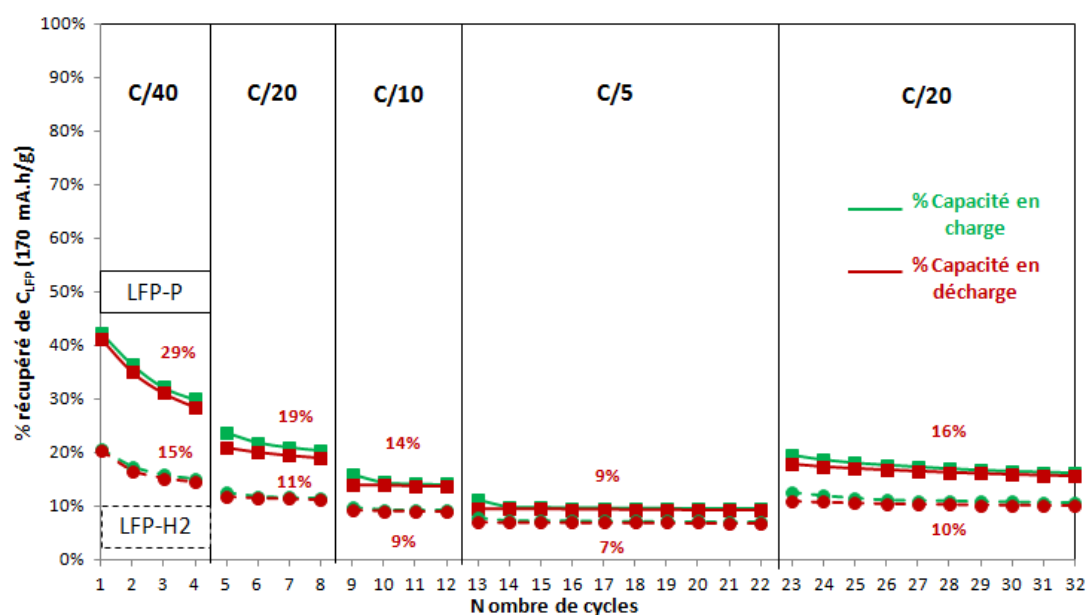


Figure 5. 4 : Evolution de la capacité massique des échantillons LFP-P (trait plein) et LFP-H2 (trait pointillé) exprimée en pourcentage de la capacité théorique de LiFePO_4 en fonction du nombre de cycles et du régime.

La capacité obtenue et le régime ont été normalisés par rapport à la capacité du 4^{ème} cycle de charge car c'est à partir de ce cycle que la capacité devient stable à un régime fixe pour la plupart des cellules étudiées (Figure 5. 5). Il apparaît que le matériau LFP-H2 présente une capacité normalisée plus stable en fonction du régime avec moins de pertes. Ce résultat est cohérent avec des largeurs de pics d'oxydation et de réduction plus étroites dans le cas de l'échantillon LFP-H2, correspondant une proportion de matière active connectée relativement homogène en comparaison de l'échantillon LFP-P.

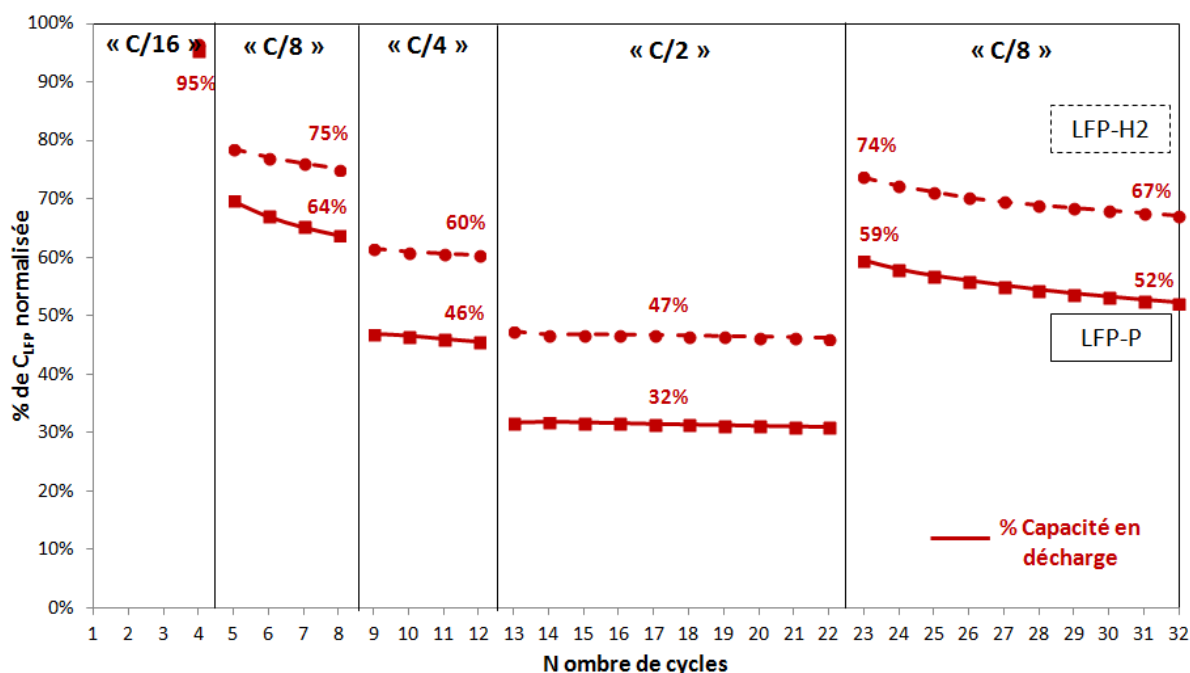


Figure 5. 5 : Evolution du pourcentage de capacité massique normalisée par rapport au 4^{ème} cycle pour les échantillons LFP-P (traits pleins) et LFP-H2 (trait pointillés) en fonction du nombre de cycles et du régime.

Globalement, les mauvaises performances des matériaux LFP-P et LFP-H2 sont dues à une mauvaise connexion des grains de matière active au réseau percolant électronique. En effet, ces matériaux ne sont pas optimisés. Ils n'ont pas été préalablement enrobés de carbone graphitisé facilitant la conduction électronique, et ils présentent également des particules fortement agrégées. Néanmoins, la courbe de cyclabilité (Figure 5. 5) montre que les capacités obtenues sont relativement constantes au cours des cycles pour un régime donné, malgré de faibles valeurs initiales et une perte de capacité à chaque augmentation de régime. De plus, les cycles de charge et de décharges semblent réversibles avec un rendement faradique proche de 100%. Enfin, lors du retour à un régime de C/20, on retrouve une capacité proche de celle de départ. Ceci prouve que la proportion de matériau électrochimiquement actif n'a que très peu dégradé après un cyclage à des régimes plus élevés.

Pour tenter d'obtenir de meilleures performances électrochimiques notamment en minimisant les problèmes de percolation électronique, les matériaux actifs ont été broyés manuellement avec une grande quantité de carbone Ketjenblack (20% en masse) en phase humide pendant 10 min. Une faible quantité (quelques mg) du mélange de poudres a directement été introduite dans la cellule Swagelok sans ajout de liant (Annexe 5). D'après la Figure 5. 6, les courbes galvanostatiques conservent globalement la même signature électrochimique que celles obtenues sur les électrodes composites (Figure 5. 3).

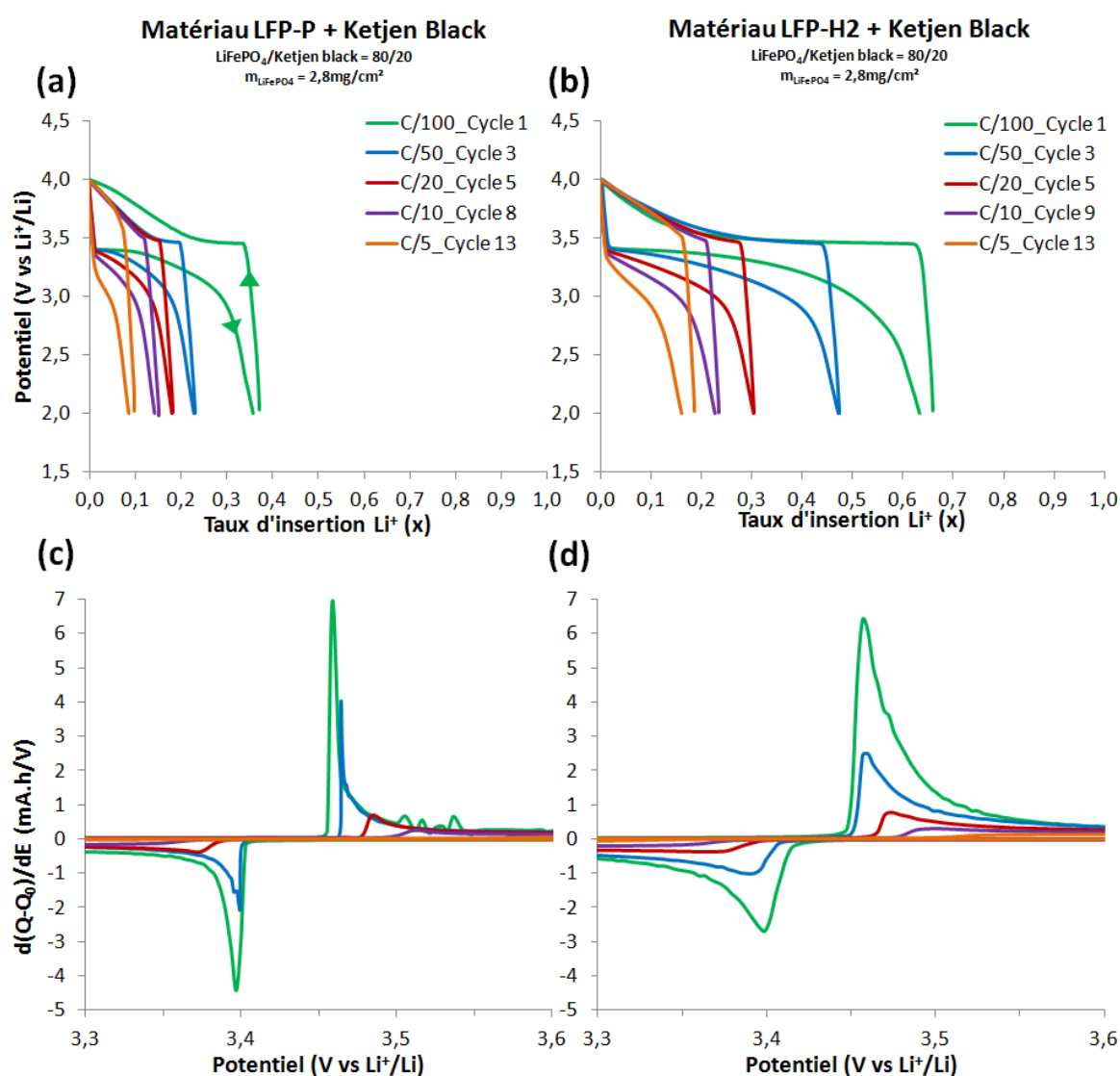


Figure 5. 6 : Caractérisations électrochimiques des matériaux actifs formulés avec du carbone Ketjenblack par broyage manuel. Potentiel en fonction du taux d'insertion de Li^+ (a) pour LFP-P et (b) pour LFP-H2 ; courbes dQ/dE de la capacité en fonction du potentiel (c) pour LFP-P et (d) pour LFP-H2.

Malgré une grande quantité de carbone Ketjenblack, les performances électrochimiques de l'échantillon LFP-P ne sont pas améliorées. Le taux d'insertion en fonction du régime est quasiment identique à la formulation précédente. Cependant, dans le cas de l'échantillon LFP-H2, l'ajout du carbone Ketjenblack augmente fortement le taux d'insertion des ions lithium, puisqu'à faibles régimes, il passe de 15% de la capacité théorique au sein d'une électrode composite (au cycle 4 à C/40 sur la Figure 5. 3-b) à 50% au sein d'une électrode "poudre" (au cycle 3 à C/50 sur la Figure 5. 6-b).

La courbe de cyclabilité confirme que de meilleures performances électrochimiques sont obtenues pour l'échantillon LFP-H2 que pour l'échantillon LFP-P (Figure 5. 7).

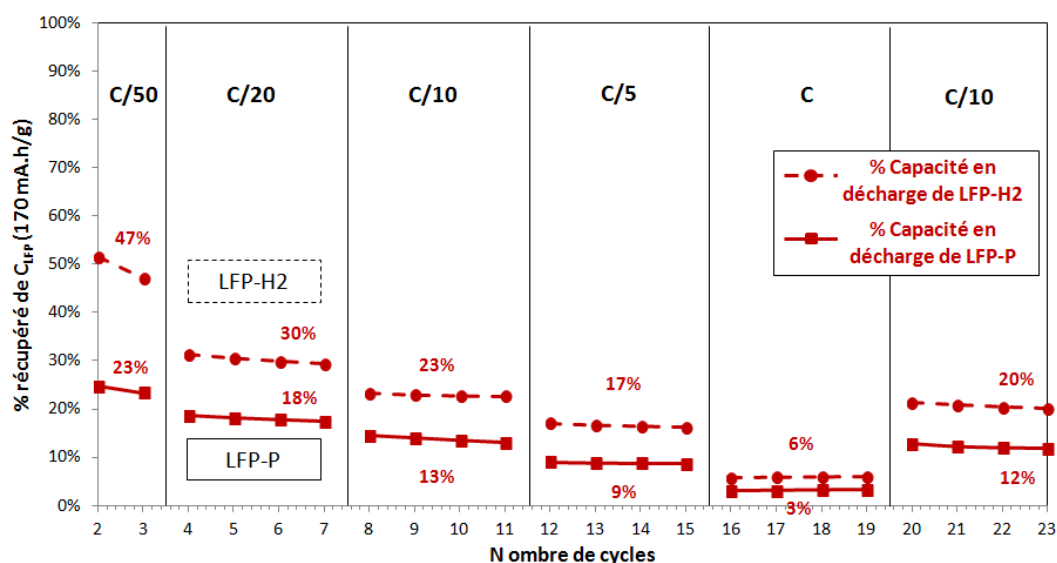


Figure 5. 7 : Evolution du pourcentage de capacité massique en décharge des échantillons LFP-P (trait plein) et LFP-H2 (trait pointillé) formulés en tant qu'électrodes "poudre" avec du carbone Ketjenblack en fonction du nombre de cycles et du régime.

On observe donc que la capacité obtenue sur le matériau LFP-H2 dépend fortement de la formulation d'électrode. Il est possible de quasiment tripler la capacité de ce matériau en le broyant manuellement avec du carbone Ketjenblack. Le matériau LFP-P, quant à lui, ne présente pas de meilleures performances électrochimiques pour les deux formulations testées.

La polarisation, déterminée par la différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction, a été comparée entre les électrodes "poudre" et les électrodes composites pour les échantillons LFP-P et LFP-H2 (Figure 5. 8).

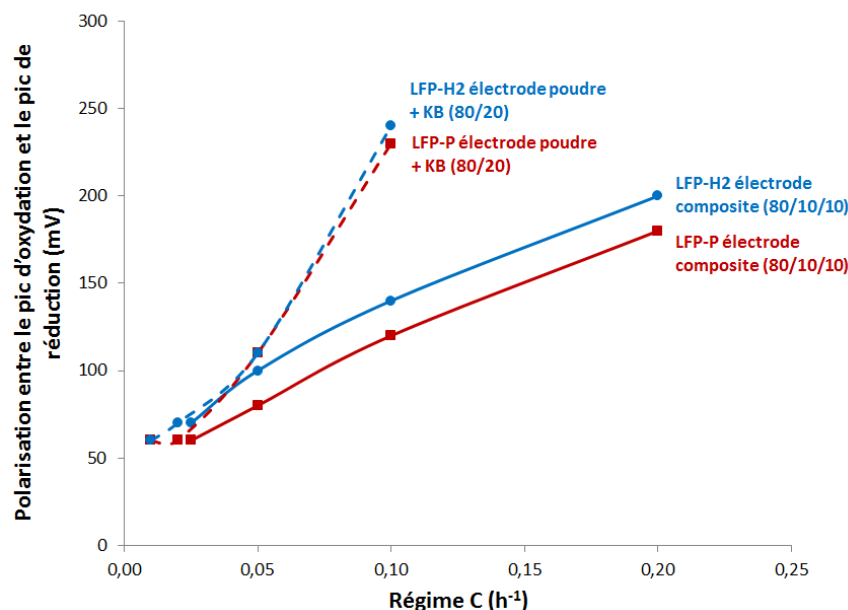


Figure 5. 8 : Evolution de la polarisation entre le pic d'oxydation et le pic de réduction en fonction du régime pour les échantillons LFP-P et LFP-H2 formulés en tant qu'électrodes composites ou qu'électrodes "poudre".

L'hystérésis entre les potentiels des plateaux de charge/décharge des électrodes "poudre" a tendance à être plus élevée que celle déterminée sur les électrodes composites contenant un liant, en particulier à hauts régimes, que ce soit pour l'échantillon LFP-P ou LFP-H2. L'augmentation de la polarisation sur les électrodes "poudre" est expliquée par l'absence de calandrage sur l'électrode qui induit un manque de compacité et d'adhésion de la poudre entre les grains et au collecteur de courant.

Néanmoins, ce type d'électrode présente l'avantage de mettre en évidence, à faible régime, les performances réelles des matériaux LFP-H2 et LFP-P. Le carbone Ketjenblack, de surface spécifique importante et ajouté en grande quantité, permet de connecter davantage de matériau actif que le carbone Super C65.

Cependant, dans le cas de l'échantillon LFP-P, les particules étant partiellement frittées, le cœur des agglomérats concentre une grande partie du matériau inaccessible au réseau percolant électronique. Le maximum de capacité obtenue sur ce matériau est de 37%, ce qui pourrait correspondre à la proportion de matière active en surface des agglomérats.

En effet, selon le schéma présenté en Figure 5. 9, on peut considérer que seules les particules à la surface d'un agglomérat sont actives.

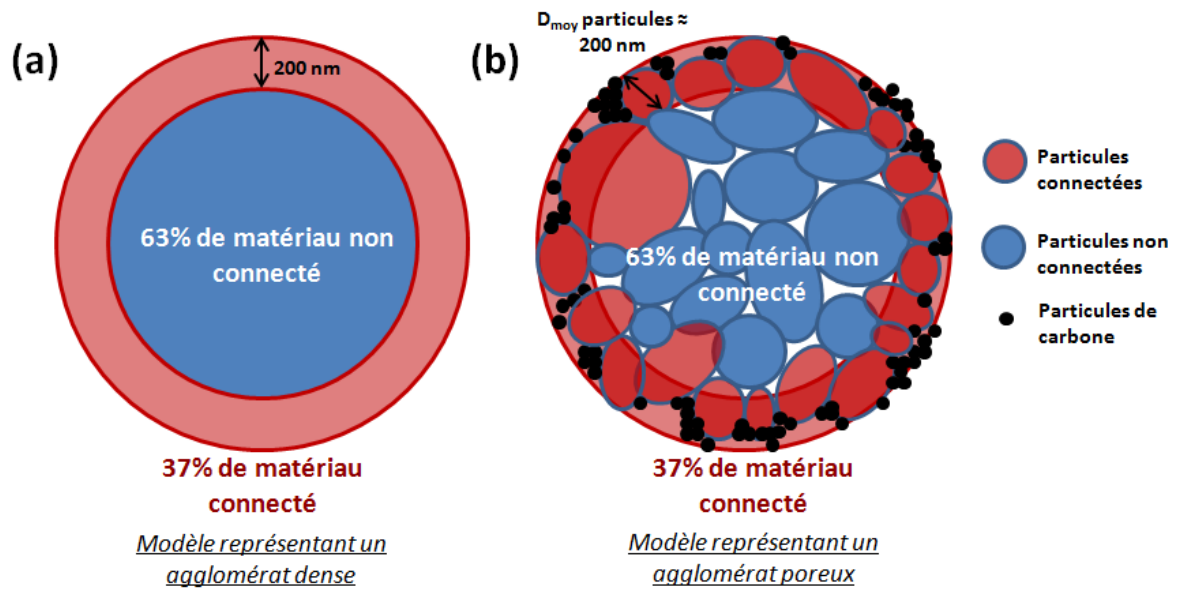


Figure 5. 9 : Schéma représentant la proportion de particules connectées au réseau percolant électronique à la surface (a) d'un agglomérat dense et (b) d'un agglomérat poreux.

Dans le cas d'un modèle d'agglomérat dense (Figure 5. 9-a), la proportion de matériau connecté x est lié au diamètre des particules D_{part} et au rayon de l'agglomérat R_{aggl} selon l'équation (5.1). Le rayon d'un agglomérat poreux (Figure 5. 9-b) est lié au rayon de l'agglomérat dense selon l'équation (5.2).

$$\frac{(R_{\text{aggl(dense)}} - D_{\text{part}})^3}{R_{\text{aggl(dense)}}^3} = 1 - x_{\text{matière connectée}} \quad (5.1)$$

$$R_{\text{aggl (poreux)}} = R_{\text{aggl (dense)}} \times \sqrt[3]{1 + \% \text{ porosité}} \quad (5.2)$$

Si l'on considère que le maximum de capacité obtenue à faible régime pour l'échantillon LFP-P (37%) correspond à la proportion de matière connectée en surface d'un agglomérat, alors le rayon des agglomérats $R_{\text{aggl (poreux)}}$ calculé à partir des équations (5.1) et (5.2) serait de $1,6 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ pour des particules de 200 nm de diamètre et une porosité inter-particulaire comprise entre 30% et 70%. Cette valeur est du même ordre de grandeur que le diamètre moyen des plus petits agglomérats de l'échantillon LFP-P (autour de $1,5 \mu\text{m}$ – Chapitre II, Figure 2.8, p. 92).

Il a été démontré (Chapitre IV) en accord avec ce résultat, que ces agglomérats, et en particulier les joints de grains, entravent fortement la cinétique de délithiation chimique de l'échantillon LFP-P, qui n'est totale qu'après 90 h. Au contraire, l'échantillon LFP-H2 se délithie cent fois plus vite dans des

conditions similaires. Nous retrouvons ainsi de meilleures performances électrochimiques pour le matériau LFP-H2 que l'échantillon LFP-P en utilisant une formulation à base de carbone Ketjenblack. Cependant, la différence de cinétiques de délithiation électrochimique entre les deux échantillons reste plus faible comparée à la différence de cinétiques de délithiation chimique. Nous allons maintenant observer l'influence de la délithiation chimique des échantillons LFP-P et LFP-H2 sur leurs performances électrochimiques.

V.2.3 Comparaison des matériaux LiFePO_4 après délithiation partielle ou totale

Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées sur les échantillons LFP-P et LFP-H2, avant et après délithiation chimique totale avec du dibrome, afin d'expliquer l'impact des joints de grains sur les performances électrochimiques de l'échantillon LFP-P. De même que pour les précédents échantillons, deux types d'électrodes ont été caractérisées : les électrodes composites et les électrodes "poudre".

En comparant les cycles à C/20 des échantillons LFP-P (avant délithiation) et LFP-P-D (après délithiation totale), on observe que le taux d'insertion est plus élevé après délithiation, et de manière plus prononcée pour les électrodes "poudre" (Figure 5. 10).

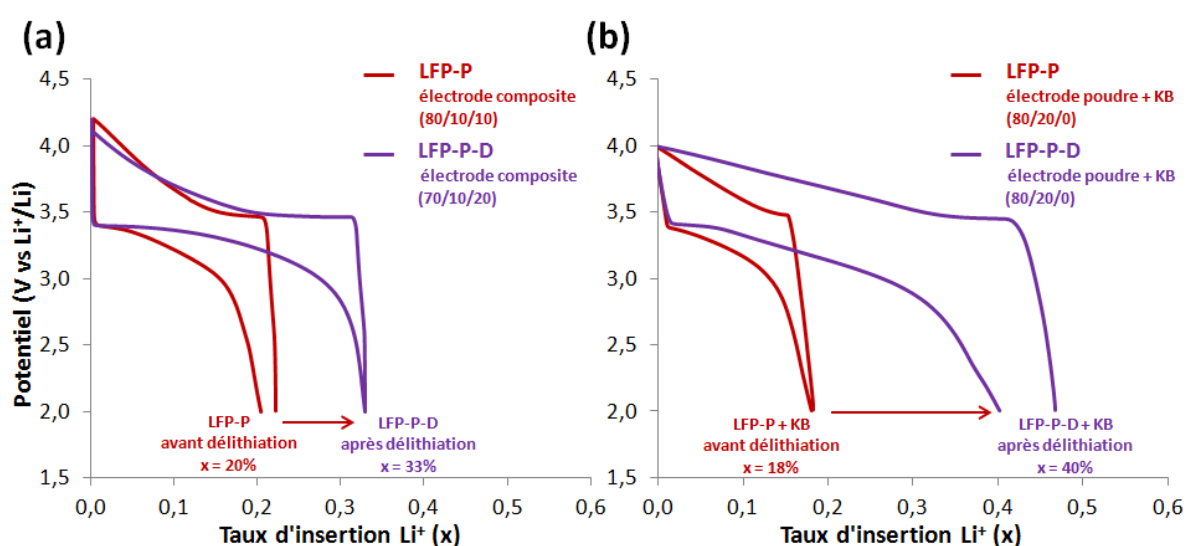


Figure 5. 10 : Cycles galvanostatiques à un régime de C/20 pour les échantillons LFP-P avant délithiation chimique (courbe rouge) et LFP-P-D après délithiation chimique totale (courbe violette) pour (a) des électrodes composites et (b) des électrodes "poudre".

Les capacités obtenues sur les échantillons LFP-P-D après délithiation chimique totale sont donc plus élevées que celles du matériau d'origine LFP-P. Le taux d'insertion augmente de 20% à 33% sur les cycles de décharge à C/20 pour les électrodes composites, il augmente de 18% à 40% sur les électrodes "poudre" formulées avec du carbone Ketjenblack.

Nous avons montré que la délithiation chimique totale induit une augmentation de la surface spécifique ainsi qu'un éclatement des agglomérats au niveau des joints de grains. Ainsi, une désagglomération partielle de la poudre est obtenue, permettant une meilleure dispersion de la matière active et par conséquent l'obtention d'une plus grande capacité. Ce phénomène est particulièrement mis en avant avec l'utilisation du carbone Ketjenblack.

Pour observer l'impact de la délithiation chimique sur la morphologie du matériau LFP-P synthétisé par précipitation, plusieurs échantillons à différent taux de lithium, obtenus après délithiation chimique, ont été testés électrochimiquement. Ces tests ont été réalisés sur des électrodes composites en proportion de matière active/carbone C65/PVdF égales à 70/10/20 ou 80/10/10 en pourcentage massique. Concernant les électrodes composites testées, il s'est avéré que la proportion de liant ou le grammage n'avait pas d'impact notable sur les performances électrochimiques obtenues.

L'évolution du taux d'insertion électrochimique de Li^+ en fonction du taux de délithiation chimique aux régimes C/20, C/10 et C/5 indique qu'il y a une amélioration de la capacité massique avec le taux de délithiation chimique, lié au temps de réaction (Figure 5. 11).

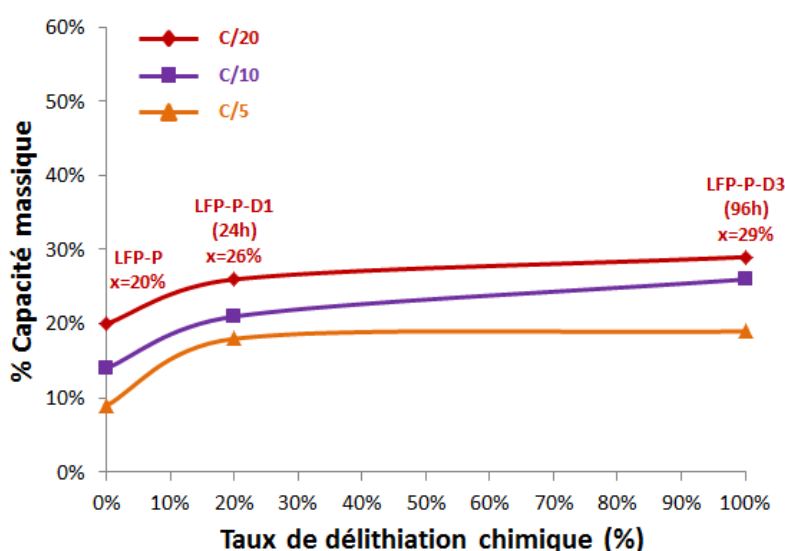


Figure 5. 11 : Evolution du taux d'insertion d'ions Li^+ , à différents régimes en charge, en fonction du taux de délithiation chimique à différents régimes lors du cyclage des échantillons LFP-P, LFP-P-D1 et LFP-P-D3.

On remarque que la capacité augmente particulièrement entre 0 et 24 h de délithiation chimique, temps nécessaire à l'amorce de la fissuration des joints de grains. Ainsi, la désagglomération des poudres de LFP-P, s'effectuant au cours de la délithiation chimique permet d'obtenir de meilleures performances électrochimiques.

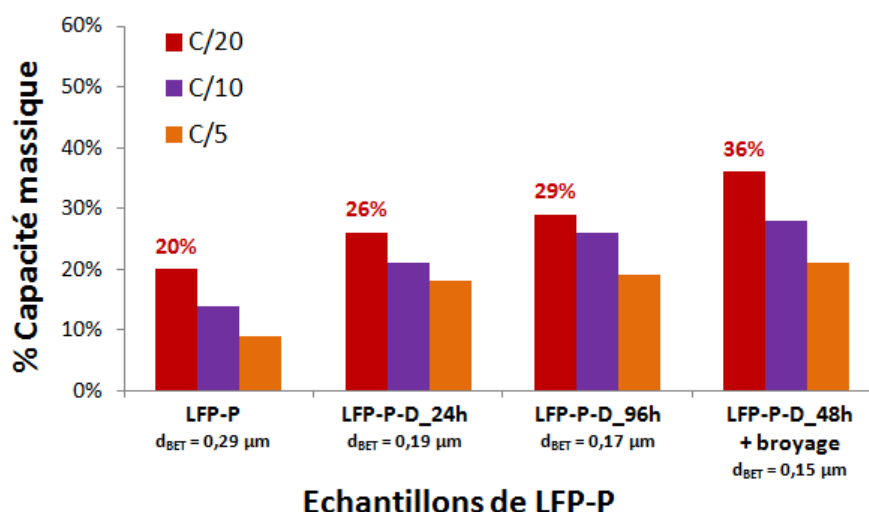


Figure 5. 12 : Evolution de la capacité massique à différents régimes pour les matériaux LFP-P, dont la microstructure a été désagglomérée par la délithiation chimique et par le broyage planétaire, en fonction du diamètre des particules issu des mesures de surfaces spécifiques (BET).

La capacité du matériau LFP-P augmente quand le diamètre des particules déterminé par mesures de surface spécifiques (BET) diminue (Figure 5. 12). Elle est quasiment doublée en accentuant la désagglomération du matériau par broyage planétaire, ce qui a permis de diviser quasiment par deux le diamètre des particules d_{BET} . Le diamètre des particules d_{BET} , contrairement au diamètre des particules déterminé sur les images MEB, tient compte de la présence des agglomérats (Chapitre III, Tableau 3.3, p. 124). Cela confirme que l'agglomération et la présence des joints de grains contribue fortement à entraver la cyclabilité de ce matériau.

Néanmoins, on peut observer sur la Figure 5. 13 l'influence du broyage planétaire sur la signature électrochimique du matériau LFP-P. Pourtant, aucun changement structural n'a été observé par DRX.

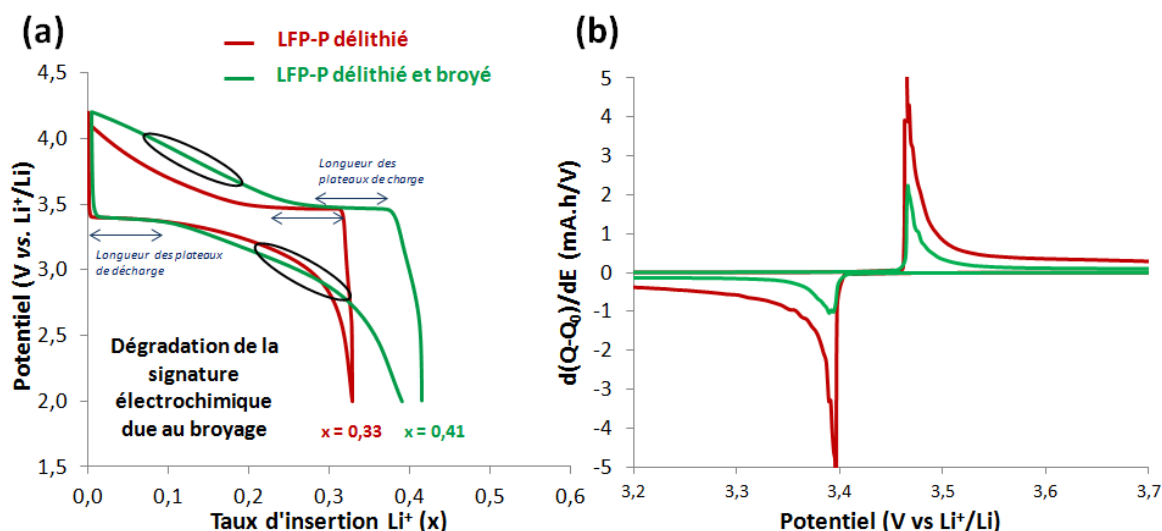


Figure 5. 13 : (a) Courbes galvanostatiques et (b) courbes dérivées de la capacité pour l'échantillon LFP-P-D délithié (courbe rouge) et pour l'échantillon LFP-P-D délithié puis désaggloméré au broyeur planétaire (courbe verte).

En effet, dans le cas de l'électrode composite à partir du matériau délithié et broyé (courbe verte), la Figure 5. 13-a indique une évolution du potentiel plus importante à la fin des plateaux de charge et de décharge. Le matériau délithié et broyé présente une capacité plus élevée que le matériau délithié uniquement, pourtant les longueurs de plateaux de charge et de décharge sont quasiment identiques pour ces deux échantillons. L'augmentation de la capacité provient donc de la partie polarisée (charge et décharge) correspondant à la distribution de connexion des grains. Le broyage améliore essentiellement le nombre de grains actifs en cassant les agglomérats (en granulométrie laser, le $D_{v,50}$ passe de $9,6 \mu\text{m}$ à $2,4 \mu\text{m}$ après broyage). Les courbes dérivées (Figure 5. 13-b) montrent cependant que les largeurs de pics à mi-hauteur sont plus importantes dans le cas de l'échantillon délithié et broyé.

En conclusion, dans le cas de l'échantillon LFP-P, les courbes galvanostatiques ont montré que la présence de nombreux joints de grains altère considérablement les performances électrochimiques. En effet, les agglomérats empêchent de connecter la majorité du matériau actif au réseau percolant électronique. Il est possible de doubler la capacité obtenue en agissant sur la mise en forme du matériau, notamment par la délithiation chimique ou par le broyage planétaire qui contribuent à fracturer les joints de grains et à provoquer l'éclatement des agglomérats. Contrairement à l'échantillon LFP-P, la délithiation chimique a peu d'impact sur les performances électrochimiques de l'échantillon LFP-H2, raison pour laquelle nous ne montrons pas les courbes. Ces résultats sont en accord avec le fait que la délithiation chimique n'altère pas la morphologie de cet échantillon.

V.3 Etude de l'insertion électrochimique des ions Na^+

V.3.1 Comparaison des caractéristiques électrochimiques des échantillons LFP-P-D et LFP-H2-D en demi cellule sodium

Les électrodes à base des matériaux LFP-P-D et LFP-H2-D, ont également été testées en demi-cellules sodium, dont le montage est identique aux demi-cellules lithium. Ces électrodes composites ont été formulées avec une proportion de matière active/carbone C65/PVdF de 70/10/20 en pourcentage massique et un grammage d'environ 5 mg/cm².

Les bornes de potentiel des cellules électrochimiques ayant pour électrode négative (et de référence) le sodium ont été fixées 300 mV en dessous des bornes de potentiel des cellules lithium ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,04 \text{ V}$ vs. ESH et $E_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ V}$ vs. ESH). De manière semblable aux demi-cellules lithium, les demi-cellules sodium comportant les matériaux actifs LFP-P-D et LFP-H2-D ont été testées sur plusieurs cycles (> 60) à différents régimes de C/100 à C.

V.3.1.1 Description des courbes galvanostatiques : comparaison de la signature électrochimique lors de l'insertion des ions sodium et des ions lithium

Les courbes galvanostatiques permettent de comparer l'insertion électrochimique des ions Na^+ et Li^+ au sein des échantillons LFP-P-D et LFP-H2 après délithiation chimique totale (Figure 5. 14).

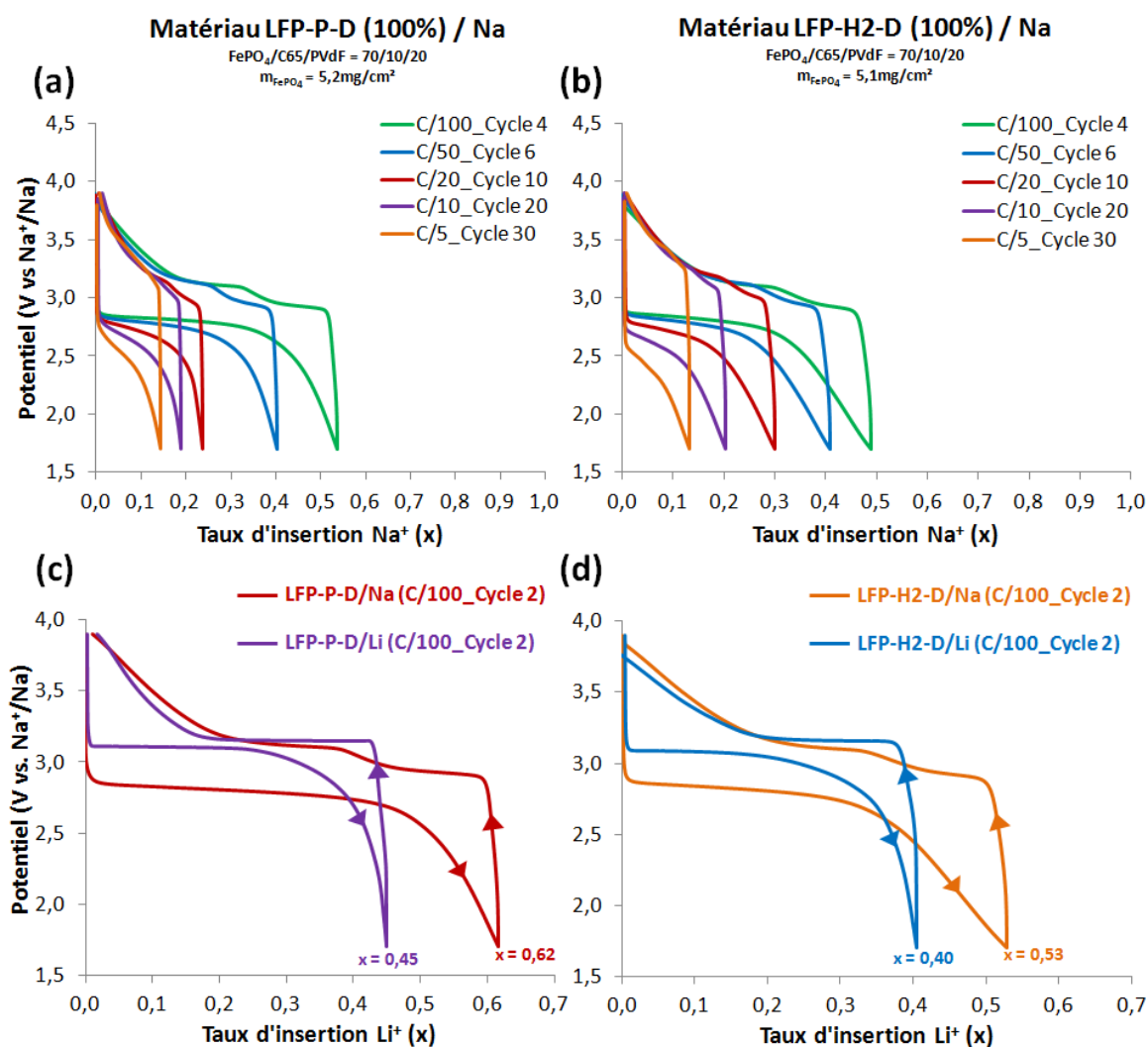


Figure 5. 14 : Courbes galvanostatiques pour (a) LFP-P-D (100% délithié chimiquement) et pour (b) LFP-H2-D (100% délithié chimiquement) cyclés en demi-cellules sodium à différents régimes. Comparaison du 2^{ème} cycle obtenu à C/100 en demi-cellules Na et Li pour les échantillons (c) LFP-P-D et (d) LFP-H2-P pour un pourcentage massique de matière active / carbone / liant de 70/10/20 et un grammage d'environ 5 mg/cm².

Les deux échantillons LFP-P-D et LFP-H2-D présentent très peu de différences lors du cyclage en demi-cellules sodium (Figure 5. 14-a et b). Les taux d'insertion obtenus au 4^{ème} cycle à un régime de C/100 sont aux alentours de 50% de la capacité théorique du NaFePO_4 (154 mA.h/g) dans les deux cas, mais décroît de manière régulière avec l'augmentation du régime. Chaque cycle obtenu aux différents régimes, possède cependant une bonne réversibilité charge/décharge.

Pour les deux échantillons, le taux d'insertion de l'ion Na^+ s'avère plus élevé que le taux d'insertion de l'ion Li^+ sur le 2^{ème} cycle à C/100 (Figure 5. 14-c et d). De façon intéressante, la réversibilité des cycles en charge et en décharge est très proche en demi-cellules lithium et sodium, attestant d'une

cyclabilité comparable des matériaux LFP-P-D et LFP-H2-D dans ces deux configurations. Comme cela a déjà été décrit [6], l'extraction des ions Na^+ se déroule en deux étapes. En effet, la présence de deux plateaux à la charge est clairement identifiable sur les courbes galvanostatiques des deux échantillons. Un seul plateau est observé en décharge montrant que le processus d'insertion des ions Na^+ est différent du processus d'extraction.

Ce phénomène s'observe davantage sur les courbes dQ/dE en fonction du potentiel pour les échantillons LFP-P-D et LFP-H2-D caractérisés en demi-cellules sodium (Figure 5. 15).

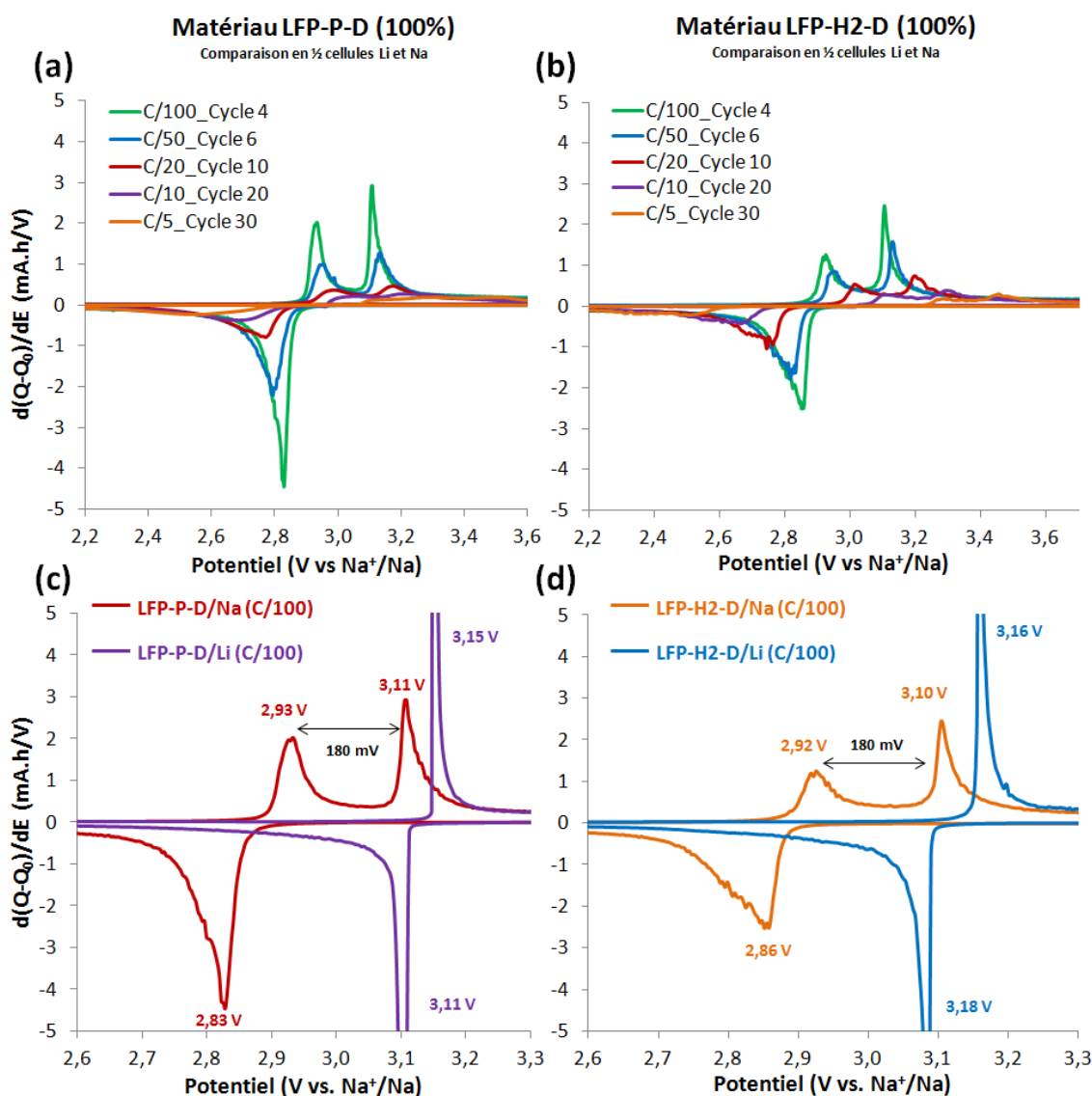


Figure 5. 15 : Courbes dQ/dE de la capacité en fonction du potentiel pour (a) LFP-P-D (100% délithié chimiquement) et pour (b) LFP-H2-D (100% délithié chimiquement) cyclés en demi-cellules sodium à différents régimes. Comparaison du 2ème cycle obtenu à C/100 en demi-cellules Na et Li pour les échantillons (c) LFP-P-D et (d) LFP-H2-P.

Le double-plateau observé lors de la charge se traduit par deux pics d'oxydation autour de 2,93 V et 3,11 V vs. Na^+/Na respectivement et l'unique pic de réduction à la décharge se situe autour de 2,83 V vs. Na^+/Na à un régime de C/100. Ces observations sont en accord avec les résultats de la littérature [6-8] qui ont démontré l'existence de la phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ sur le plateau de charge. La courbe galvanostatique du 2^{ème} cycle de l'échantillon LFP-P-D réalisé à C/100 (Figure 5. 14-c) correspond de manière identique à la courbe galvanostatique issue des travaux de Casas-Cabanas et al. [7] pour le premier cycle réalisé à 50°C à C/20 (Figure 5. 16).

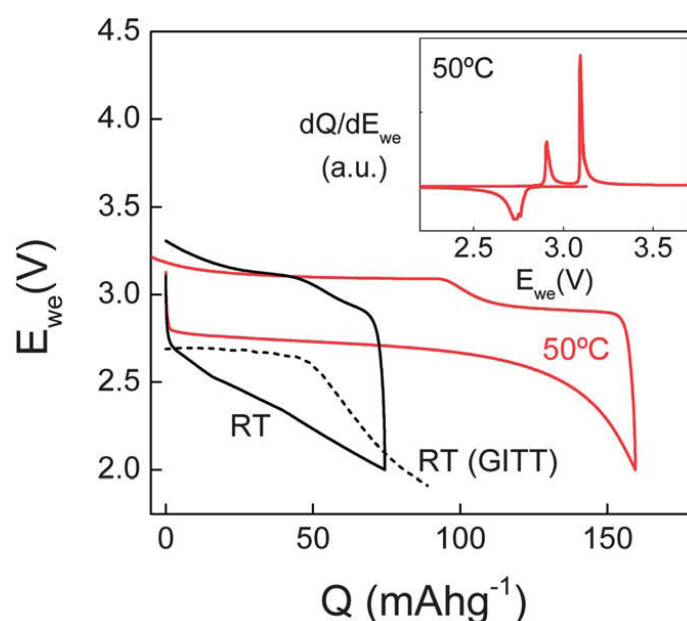


Figure 5. 16 : Travaux de Casas-Cabanas et al. [7] représentant les courbes galvanostatiques du premier cycle d'insertion des ions Na^+ , pour différentes conditions de cyclage, au sein d'un matériau industriel LiFePO_4 enrobé de carbone puis délithié chimiquement. En cartouche, la courbe dérivée du premier cycle effectué à 50°C (rouge).

La longueur du deuxième plateau par rapport à la longueur de charge totale est de 2/3 pour l'échantillon LFP-P, ce qui correspond parfaitement aux résultats de Casas-Cabanas et al. [7]. Le point d'inflexion observé autour de 3,0 V vs. Na^+/Na correspond donc à la présence de la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ qui se situe à deux tiers du plateau de charge. Pour l'échantillon LFP-H2-D, le rapport de la longueur du deuxième plateau sur la longueur de charge totale est légèrement plus élevé (0,70) ; ce qui reste tout de même très proche des résultats de la littérature. La courbe dérivée de la capacité issue des travaux de Casas-Cabanas et al. [7] affiche également deux pics d'oxydation et un pic de réduction aux mêmes valeurs de potentiels que celles observées sur les échantillons LFP-P-D et LFP-H2-D.

V.3.1.2 Etude de la polarisation : impact de la nature du cation

Avec l'augmentation du régime, l'écart de potentiel entre la charge et la décharge ainsi que la polarisation en fin de plateaux augmentent de manière importante pour les deux échantillons (Figure 5. 14-a et b). Les différents plateaux sont alors moins bien définis et le rapport de la longueur du deuxième plateau sur la longueur de charge totale a tendance à augmenter de 0,66 à 0,80. Les phases NaFePO_4 ($V = 320,13 \text{ \AA}^3$) et $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ ($V = 308,95 \text{ \AA}^3$), qui se situent respectivement en début de charge et au point d'inflexion à un potentiel de $3,0 \text{ V} \pm 0,05 \text{ V}$ vs. Na^+/Na , présentent des paramètres de maille très proches ($\Delta V = -3,62\%$). A forts régimes, le décalage plus important du premier plateau de potentiel, lié à la polarisation, peut induire la formation de la phase FePO_4 simultanément à la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$. Ainsi le premier plateau deviendrait plus court à hauts régimes.

Sur les courbes dQ/dE (Figure 5. 15-a et b), la différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction, ainsi que les largeurs de pics à mi-hauteur, sont également plus importantes en fonction du régime en particulier pour l'échantillon LFP-H2-D. En comparant l'hystérésis des potentiels des plateaux de charge et de décharge en fonction du régime pour les deux matériaux en demi-cellules sodium et lithium (Figure 5. 17), il apparaît que la polarisation entre le 1^{er} pic d'oxydation et le pic de réduction augmente plus rapidement lors de l'insertion des ions Na^+ que des ions Li^+ .

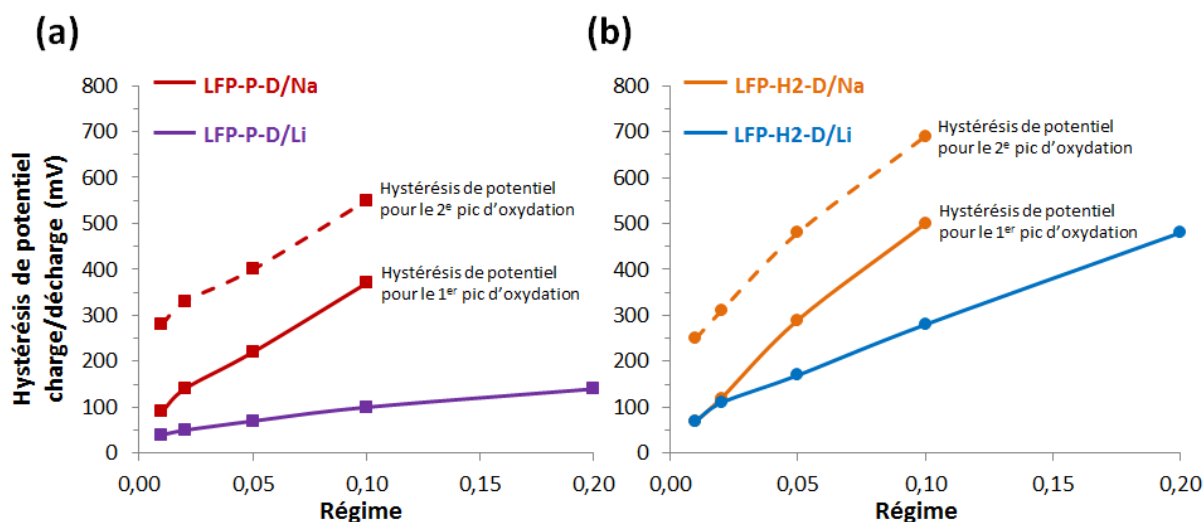


Figure 5. 17 : Hystérésis de potentiel entre les plateaux de charge et de décharge en fonction du régime pour les échantillons (a) LFP-P-D et (b) LFP-H2-D en demi-cellules sodium et lithium.

Pour les systèmes $\text{NaFePO}_4/\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$, les différences de potentiel à C/100 sont de 90 mV et 280 mV respectivement pour LFP-P, tandis que pour l'échantillon LFP-H2 à C/100, les hystérésis de potentiel sont plus faibles, 70 mV et 250 mV respectivement. Ces valeurs de polarisation

sont plus élevées que celles déterminées par Zhu et al. [9] en mode GITT (20 mV et 160 mV).

Malgré l'augmentation de la polarisation à hauts régimes entre la charge et la décharge, l'écart entre les deux pics d'oxydation du système NaFePO₄/FePO₄, correspondant à la marche de potentiel entre les deux plateaux de charge, reste constante (entre 180 et 190 mV). Cette différence de potentiel est égale aux valeurs extraites des travaux de Casas-Cabanas et al. [7] et de Moreau et al. [6]. Ils ont obtenu une différence de potentiel de 190 mV pour des particules d'environ 150 - 200 nm de diamètre, cyclées à un régime C/20 à 50°C [7] ou en mode GITT [6]. Zhu et al. [9] reportent une différence de potentiel plus faible (140 mV). Cependant, les particules du matériau d'origine présentent un diamètre de 80 nm, pouvant contribuer à diminuer l'énergie de transition de phases car la contribution de l'énergie surfacique n'est plus négligeable.

Cela montre que la marche de potentiel entre les deux plateaux de charge, correspondant à la transition entre les systèmes NaFePO₄/ Na_{2/3}FePO₄ et Na_{2/3}FePO₄/FePO₄, est indépendante des conditions cinétiques de cyclage. En considérant qu'il s'agit donc d'une grandeur thermodynamique, on peut calculer l'énergie de transition entre ces deux systèmes redox avec l'équation (5.3), où ΔG (kJ/mol) est l'énergie libre, n_e est le nombre d'électrons échangés, F est le faraday (96450 C/mol) et ΔE est la différence de potentiel (V).

$$\Delta G = -n_e \times F \times \Delta E \quad (5.3)$$

Pour un nombre d'électron échangé de 1, l'énergie de transition associée à la différence de potentiel de 190 mV est de 18 kJ/mol, soit 0,19 eV. Boucher et al. [10] obtiennent par le calcul une valeur deux fois plus faible de 0,1 eV. Cette valeur correspond à la différence d'énergie de formation des espèces FePO₄ (Na_{2/3}FePO₄ = Na_{2/3} + FePO₄) et Na_{2/3}FePO₄ (NaFePO₄=Na_{1/3} + Na_{2/3}FePO₄).

V.3.1.3 Comparaison des matériaux lors du cyclage en demi-cellules sodium et lithium

Finalement, les capacités obtenues lors du cyclage des échantillons LFP-P-D et LFP-H2-D en demi-cellules Li et Na ont été comparées (Figure 5. 18 et Figure 5. 19). Les performances des quatre cellules testées (échantillons LFP-P et LFP-H2 en demi-cellules lithium et sodium) sont exprimées en pourcentage de la capacité massique théorique du matériau FePO₄ (177 mA.h/g) en fonction du nombre de cycles et du régime.

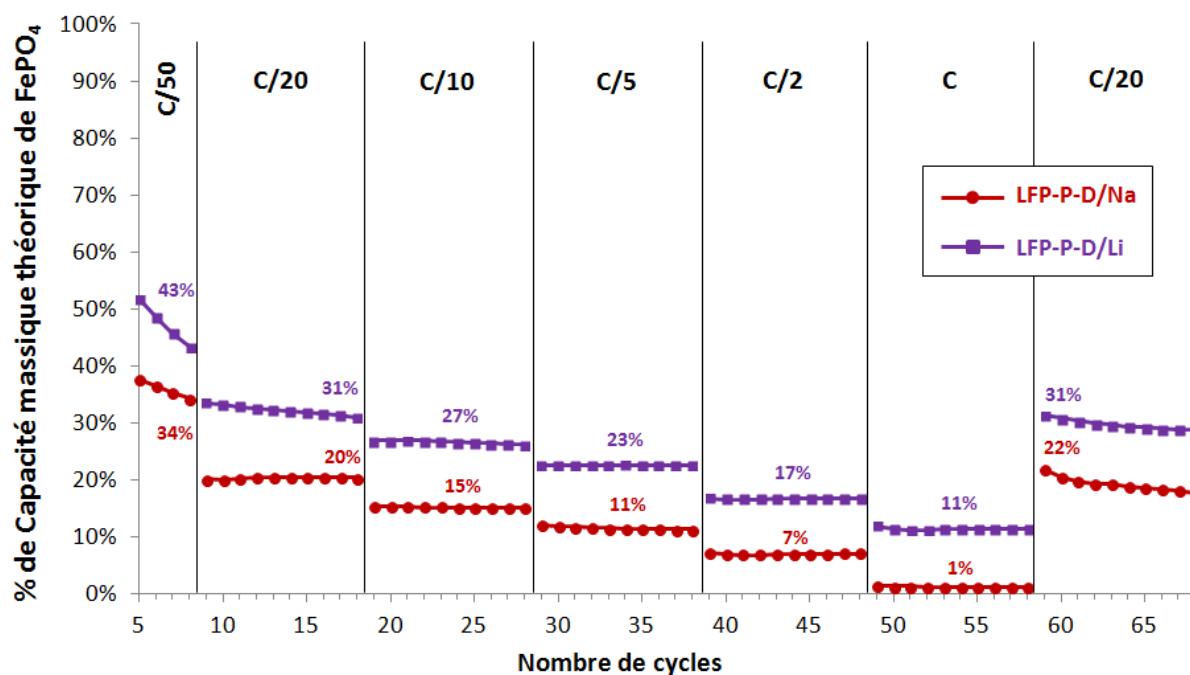


Figure 5. 18 : Pourcentage des capacités massiques théoriques de l'échantillon LFP-P-D testé en demi-cellules sodium (courbe rouge) et lithium (courbe violette) à différents régimes sur 68 cycles.

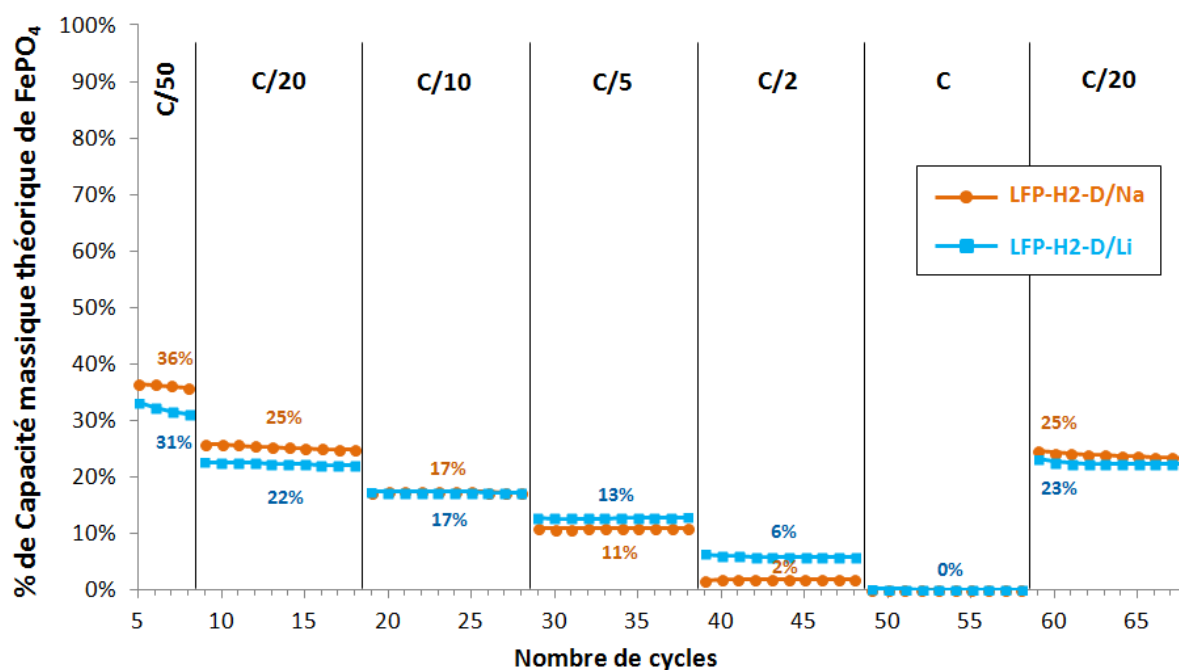


Figure 5. 19 : Pourcentage des capacités massiques théoriques de l'échantillon LFP-H2-D testé en demi-cellules sodium (courbe orange) et lithium (courbe bleue) à différents régimes sur 68 cycles.

Lorsque la capacité se stabilise à C/50 à partir du 5^{ème} cycle, on observe peu de différence entre les deux échantillons LFP-P-D (Figure 5. 18) et LFP-H2-D (Figure 5. 19), qu'ils soient cyclés en demi-cellules lithium ou sodium. En augmentant le régime jusqu'à un régime de C, le matériau LFP-H2-D cyclé en sodium (orange) et lithium (bleu), ainsi que le matériau LFP-P-D en sodium (rouge) présentent quasiment les mêmes performances selon les différents régimes. Seul l'échantillon LFP-P-D cyclé en lithium (violet) présente des capacités supérieures aux autres échantillons quel que soit le régime. Lorsque le régime revient à C/20 au 59^{ème} cycle, les valeurs des capacités sont à peu près similaires aux précédentes valeurs à C/20 obtenues au 9^{ème} cycle. Ceci indique que les matériaux actifs LFP-P-D ou LFP-H2-D n'ont pas été dégradés que ce soit lors de l'insertion électrochimique des ions lithium ou des ions sodium. Malgré le fait qu'elle soit métastable [6, 11, 12], la structure olivine NaFePO_4 peut tout de même être conservée sur un grand nombre de cycles.

En conclusion, l'insertion électrochimique des ions sodium a été démontrée au sein de la structure olivine des échantillons LFP-P et LFP-H2 préalablement délithiés par voie chimique. Les premiers cycles à C/100 présentent deux plateaux de potentiel bien distincts au cours de la charge et un seul plateau au cours de la décharge en accord avec la littérature. Les valeurs de potentiels des plateaux de charge/décharge, relatifs aux pics d'oxydation et de réduction, correspondent aux travaux de Moreau et al. [6] et de Casas-Cabanas et al. [7] pour des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. En comparant à l'insertion électrochimique des ions Li^+ , les plateaux de potentiel des matériaux NaFePO_4 sont plus bas et l'hystérésis entre la charge et la décharge est plus importante que pour la phase LiFePO_4 . Alors que la polarisation augmente avec le régime de cyclabilité, la différence entre les deux pics d'oxydation du système $\text{NaFePO}_4/\text{FePO}_4$ reste constante et similaire aux valeurs reportées dans la littérature. Cela signifierait que la hauteur de marche de potentiel entre les deux plateaux de charge ne dépend pas des conditions cinétiques de cyclage, mais uniquement des conditions thermodynamiques. Il est donc possible de déterminer l'énergie de transition entre les systèmes redox $\text{NaFePO}_4/\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$.

Au cours du cyclage, les performances des matériaux LFP-P-D et LFP-H2-D cyclés en demi-cellules sodium ne dépassent pas 50% de la capacité théorique du matériau FePO_4 . Ces mauvaises performances sont attribuées à la formulation des électrodes composites ainsi qu'à la morphologie des matériaux qu'il apparaît nécessaire d'optimiser. Cependant, les performances obtenues en demi-cellules sodium s'avèrent comparables à celles obtenues en demi-cellules lithium pour les mêmes échantillons, avec une bonne stabilité et réversibilité des capacités obtenues.

V.3.2 Etude de l'insertion électrochimique des ions Na^+ au sein d'un matériau industriel LiFePO_4 non délithié

Pour montrer les réelles performances obtenues lors de l'insertion électrochimique des ions Na^+ dans la phase olivine FePO_4 , le matériau LiFePO_4 de référence (Umicore) a été testé en demi-cellules sodium sans avoir été préalablement délithié chimiquement. Les courbes galvanostatiques de certains cycles à différents régimes ont été comparées pour les demi-cellules lithium et sodium (Figure 5. 20).

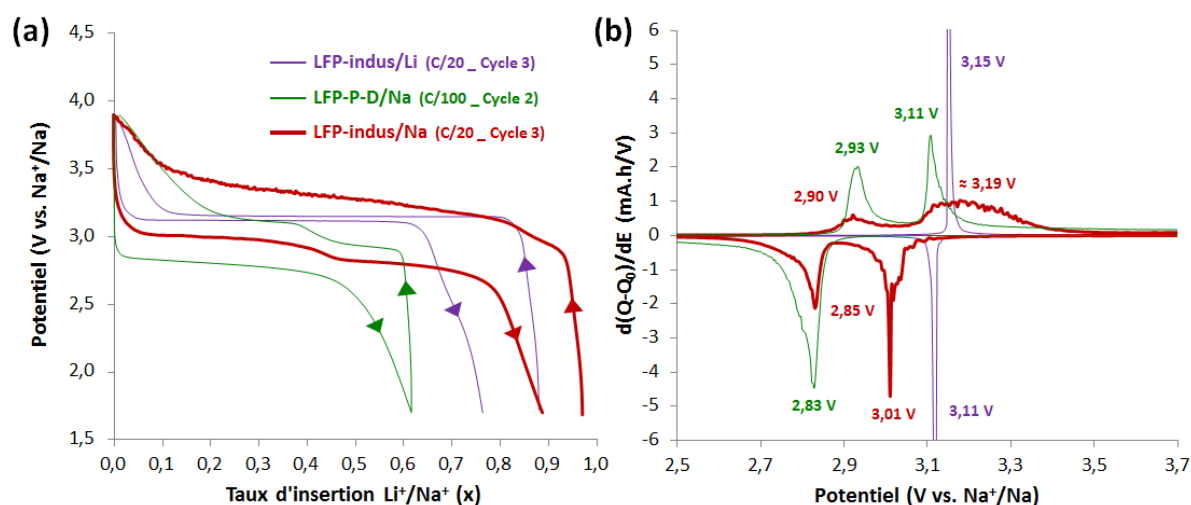


Figure 5. 20 : Comparaison (a) des courbes galvanostatiques et (b) des courbes dQ/dE pour le matériau LiFePO_4 industriel cyclé en demi-cellule sodium (courbe rouge) avec le même matériau cyclé en demi-cellule lithium (courbe violette) et le matériau LFP-P cyclé en demi-cellule sodium (courbe verte).

D'une part, l'insertion des ions Na^+ a été comparée à l'insertion des ions Li^+ au sein du matériau LiFePO_4 industriel (courbes rouge et violette respectivement). Pour des taux d'insertion comparables et assez élevés (autour de 90%), l'échantillon industriel cyclé en demi-cellule sodium présente néanmoins une polarisation beaucoup plus importante entre les plateaux de charge et de décharge par rapport au même échantillon en demi-cellule lithium (Figure 5. 20-a). Ce phénomène se retrouve sur les courbes dQ/dE où l'on observe l'élargissement des pics de réduction, et de manière plus notable, des pics d'oxydation (Figure 5. 20-b). Cette hystérésis de potentiel plus importante entre les plateaux de charge et de décharge est attribuée au rayon de l'ion Na^+ plus élevé que celui de l'ion Li^+ [13], ainsi qu'à un mécanisme d'insertion différent [8]. D'autre part, le matériau industriel ne présente pas la même signature électrochimique que le matériau LFP-P testé en demi-cellule sodium (courbe verte).

En particulier, au cours de la décharge, deux plateaux de potentiel apparaissent pour l'échantillon

industriel en demi-cellule sodium, alors qu'un seul plateau est observé pour l'échantillon LFP-P. Le deuxième plateau de décharge, représenté par un pic de réduction à 2,85 V vs. Na^+/Na , correspond bien à l'insertion des ions Na^+ puisque ce pic de réduction se situe au même potentiel que le pic de réduction de l'échantillon LFP-P. En revanche, le premier plateau de décharge, représenté par un pic de réduction à 3,01 V vs. Na^+/Na , correspondrait davantage à la réinsertion des ions Li^+ , préalablement désinsérés au cours de la charge. En effet, ce pic de réduction est relativement proche du pic de réduction observé pour l'insertion des ions Li^+ (3,10 V vs. Na^+/Na). Ce raisonnement est cohérent car les ions Li^+ , extraits de la structure olivine de FePO_4 , ne peuvent se réduire sur l'électrode négative de sodium métal. Ces ions restent donc toujours présents au sein de l'électrolyte liquide, à une concentration de 0,1M (concentration calculée à partir de la masse de matériau active de 2,4 mg et du volume d'électrolyte de 150 μL), représentant 10% de la concentration en Na^+ . Au cours du cyclage, les ions Li^+ présents à proximité de l'interface électrode positive/électrolyte, diffusent peu à peu dans le volume intégral de l'électrolyte. En effet, on peut observer le raccourcissement du premier plateau de décharge lorsque l'on passe du cycle 3 au cycle 24 (Figure 5. 21-a), associé à la diminution du deuxième pic de réduction (Figure 5. 21-b).

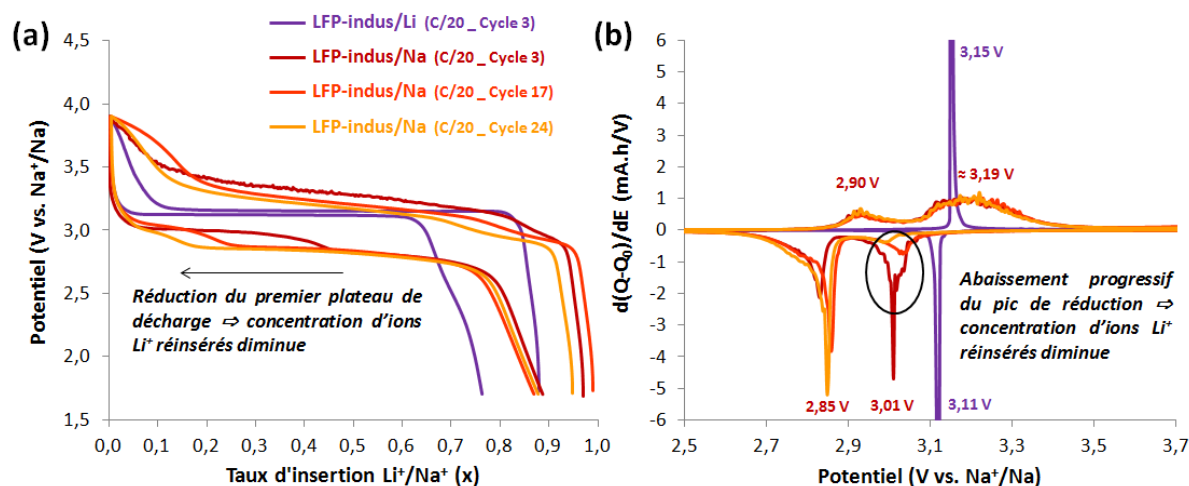


Figure 5. 21 : Evolution (a) des courbes galvanostatiques et (b) des courbes dQ/dE pour le 3^{ème}, 17^{ème} et 24^{ème} cycle à un régime de C/20.

On observe de façon logique des plateaux de charge également moins bien définis que pour l'échantillon LFP-P (Figure 5. 20-a). La longueur du premier plateau de charge par rapport à la charge totale est très inférieure à $1/3$, et augmente progressivement au cours du cyclage en accord avec les résultats obtenus à la décharge. Quant au deuxième plateau de charge, il présente une augmentation continue du potentiel, représenté par un pic d'oxydation très étendu et quasiment symétrique, centré autour de 3,19 V vs. Na^+/Na (Figure 5. 20-b). Les pics d'oxydation du matériau industriel n'affichent pas la même forme asymétrique que les pics d'oxydation du matériau LFP-P. Une partie du deuxième plateau de charge correspond à la désinsertion des ions Li^+ . En effet, le potentiel de transition entre

LiFePO_4 et FePO_4 (3,15 V vs. Na^+/Na) est très proche du potentiel de transition entre $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et FePO_4 (3,11 V vs. Na^+/Na)

Ainsi, une co-insertion/désinsertion des ions Li^+ et Na^+ se produit au sein de la structure olivine FePO_4 . Cependant, l'étude des courbes électrochimiques seules ne permettent pas de préciser la nature du mécanisme de (dés)insertion des deux cations au sein de la même structure. La co-insertion des ions Li^+ , qui s'atténue au cours du cyclage, n'altère cependant pas la capacité récupérée en demi-cellule sodium, comme le témoigne la Figure 5. 22.

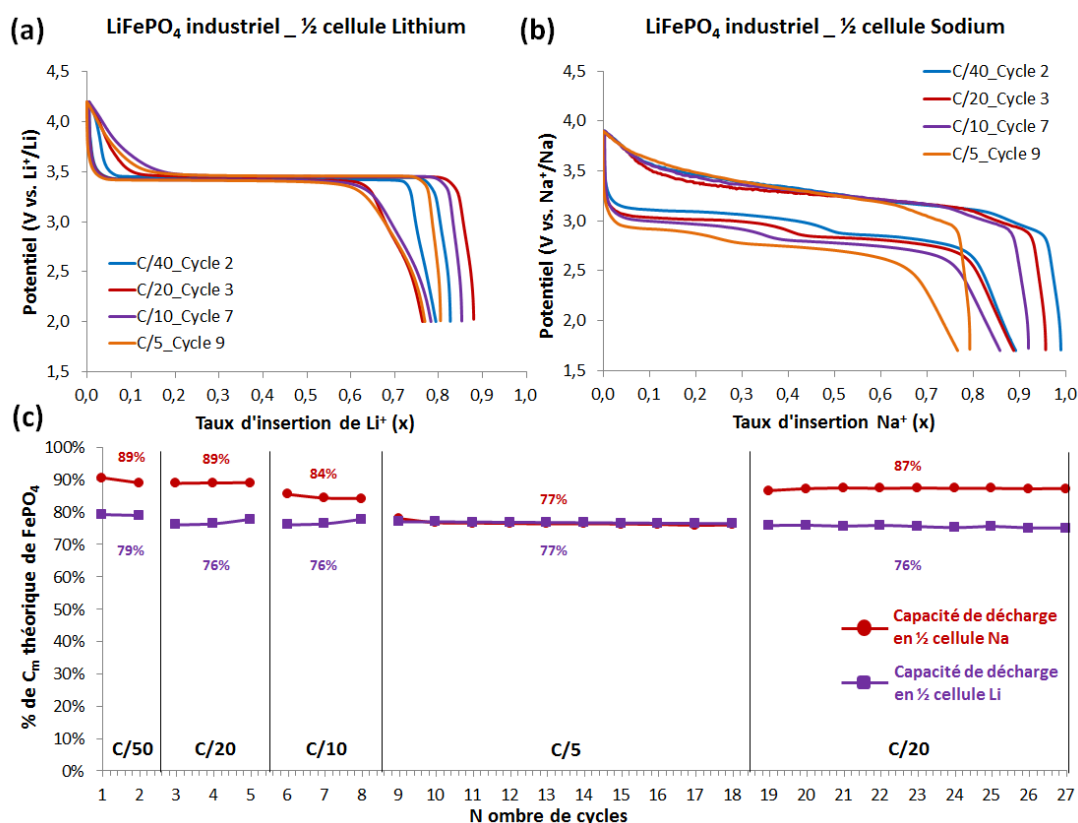


Figure 5. 22 : Courbes galvanostatique du matériau LiFePO_4 industriel cyclé (a) en demi-cellule lithium et (b) en demi-cellule sodium. (c) Pourcentage de capacité récupérée pour l'échantillon industriel testé en demi-cellules sodium (rouge) et lithium (violet) à différents régimes de décharge.

En effet, malgré une polarisation plus importante dans le cas de la demi-cellule sodium, les taux d'insertion en fonction des régimes sont très proches et restent élevés même à C/5 (Figure 5. 22-a et b). L'évolution de la capacité représente mieux les performances électrochimiques du matériau industriel, qui présente des capacités plus élevées que le même matériau cyclé en lithium. Oh et al. [14] ont également étudié l'insertion électrochimique des ions Na^+ en partant un matériau LiFePO_4 non délithié préalablement, qui montre de bonnes performances électrochimiques. Cependant, le phénomène de co-insertion est très peu décrit.

Ainsi, la faisabilité de l'insertion réversible de l'ion Na^+ au sein du matériau NaFePO_4 a été démontrée avec un matériau industriel enrobé de carbone. La co-insertion des ions Li^+ , présents initialement, n'entrave pas les performances électrochimiques du matériau NaFePO_4 . En effet, les capacités obtenues en décharge restent constantes et très élevées (77% minimum de la capacité théorique de FePO_4) au cours du cyclage, malgré les changements de régime. En vue d'une application industrielle, l'étape de délithiation chimique préliminaire pourrait être alors éliminée.

V.4 Résumé et conclusions

En conclusion du Chapitre V, les caractérisations électrochimiques de matériaux LiFePO_4 synthétisés par méthode hydrothermale et par précipitation ont été étudiées avant et après délithiation chimique, en demi-cellules lithium et sodium.

Avant délithiation chimique, les matériaux LFP-P et LFP-H2 présentent des profils galvanostatiques semblables. De par la présence d'agglomérats rendant une partie de la matière active inaccessible au réseau percolant électronique, l'échantillon LFP-P présente des performances électrochimiques plus faibles que l'échantillon LFP-H2. Cependant, cette différence n'est pas comparable à la cinétique de délithiation chimique qui se révèle cent fois plus rapide pour l'échantillon LFP-H2 que pour l'échantillon LFP-P. Les performances électrochimiques de l'échantillon LFP-P sont largement améliorées après délithiation chimique totale. En effet, la délithiation chimique contribue à fracturer les joints de grains et provoquer l'éclatement des agglomérats, permettant une meilleure dispersion du matériau actif. Il est possible de doubler les capacités massiques obtenues, en agissant également sur la mise en forme du matériau par broyage planétaire. Ces observations sont en accord avec les conclusions du Chapitre IV, montrant que la cinétique de délithiation chimique de l'échantillon LFP-P est entravée par le frittage partiel des particules.

L'insertion des ions Na^+ a également été réalisée au sein des matériaux LFP-P et LFP-H2 délithiés complètement de manière chimique. Les profils des courbes électrochimiques obtenues sont en accord avec la littérature, révélant un plateau de potentiel en décharge et deux plateaux de potentiel en charge témoignant de la présence de la phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$. L'étude de l'évolution de la polarisation, en fonction du régime lors de l'insertion des ions Na^+ , a montré que la différence de potentiel entre les deux plateaux de charge reste constante. Cette différence de 190 mV ne dépendrait donc pas des conditions cinétiques de cyclage mais montrerait que la transition entre les systèmes $\text{NaFePO}_4/\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$ dépend uniquement des conditions thermodynamiques. Enfin, les performances électrochimiques des matériaux LFP-P et LFP-H2 en demi-cellule sodium sont comparables à celles des mêmes matériaux en demi-cellule lithium. La faisabilité de l'insertion électrochimique de l'ion Na^+ au sein de la structure olivine a été appuyée par les très bonnes performances obtenues pour un matériau industriel enrobé de carbone testé sur une trentaine de cycles en demi-cellule sodium à différents régimes. La co-insertion/désinsertion des ions Li^+ au début du cyclage n'entrave pas la cyclabilité, indiquant que l'étape préliminaire de délithiation chimique pourrait être évitée.

V.5 Références bibliographiques

- [1] Guy, D.; Lestriez, B.; Bouchet, R.; Gaudefroy V.; Guyomard, D. *Solid State Ionics* **2004**, 10, 443.
- [2] Guy, D.; Lestriez, B.; Bouchet, R.; Guyomard, D. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153(4), A679.
- [3] Guy, D.; Lestriez, B.; Bouchet, R.; Gaudefroy V.; Guyomard, D. *J. Power Sources* **2006**, 157, 438.
- [4] Fongy, C.; Gaillot, A.-C.; Jouanneau, S.; Guyomard, D.; Lestriez, B. *J. Electrochem. Soc.* **2010** 157(7), A885.
- [5] Fongy, C.; Gaillot, A.-C.; Jouanneau, S.; Guyomard, D.; Badot, J. C.; Lestriez, B. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157(12), A1347.
- [6] Moreau, P.; Guyomard, D.; Gaubicher, J.; Boucher, F. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4126.
- [7] Casas-Cabanas, et al. *Mater. Chem.* **2012**, 22, 17421.
- [8] Galceran, M. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 8837.
- [9] Zhu, Y.; Xu, Y.; Liu, Y.; Luo, C.; Wang, C. *Nanoscale* **2013**, 5, 780.
- [10] Boucher, F.; Gaubicher, J.; Cuisinier, M.; Guyomard, D.; Moreau, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9144.
- [11] Ong, S. P.; Chevrier, V. L.; Hautier, G.; Jain, A.; Moore, C.; Kim, S.; Ma X.; Ceder, G. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 3680.
- [12] Lu, J.; Chung, S. C.; Nishimura, S.; Oyama, G.; Yamada, A. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 4557.
- [13] Tripathi, R.; Wood, S. M.; Islam, M. S.; Nazar, L. F. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 2257.
- [14] Oh, S.-M.; Myung, S.-T.; Hassoun, J.; Scrosati, B.; Sun, Y.-K. *Electrochem. Commun.* **2012**, 22, 149.

Chapitre VI. Etude des transitions de phases via un mécanisme de solutions solides de type Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$), Na_yFePO_4 ($0 \leq y \leq 1$) et $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ ($0 \leq x+y \leq 1$)

<u>CHAPITRE VI. ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASES VIA UN MECANISME DE SOLUTIONS SOLIDES DE TYPE Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$), Na_yFePO_4 ($0 \leq y \leq 1$) ET $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ ($0 \leq x+y \leq 1$)</u>	211
VI.1 INTRODUCTION	213
VI.2 MECANISME DE DELITHIATION CHIMIQUE DE L'ECHANTILLON LFP-SR	214
VI.2.1 Caractérisations morphologiques et structurales de l'échantillon LFP-SR avant délithiation chimique	214
VI.2.2 Caractéristiques morphologiques et structurales de l'échantillon LFP-SR après délithiation chimique	216
VI.2.3 Etude de la cinétique et des mécanismes de délithiation chimique de l'échantillon LFP-SR.	220
VI.3 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DE L'ECHANTILLON LFP-SR	223
VI.3.1 Caractérisations de l'échantillon LFP-SR en demi-cellule lithium	223
VI.3.2 Caractérisations de l'échantillon LFP-SR en demi-cellule sodium	226
VI.4 CARACTERISATIONS DE L'INSERTION ELECTROCHIMIQUE DES IONS Na^+ SUIVI PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X OPERANDO	230
VI.4.1 Etude des courbes galvanostatiques et de la dérivée de la capacité	230
VI.4.2 Etude des mécanismes de transitions de phase par DRX operando	233
VI.5 CONCLUSIONS	244
VI.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	245

VI.1 Introduction

Bien que le système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ soit étudié depuis plus de quinze ans, les mécanismes de délithiations animent encore de vifs débats. De nombreux modèles expliquant la transition de la phase LiFePO_4 à la phase FePO_4 ont été proposés et certains ont été observés expérimentalement. Au cours du Chapitre IV, grâce à la microscopie électronique à haute résolution, nous avons mis en évidence le modèle de délithiation chimique "Shrinking Core" où le cœur des particules des échantillons LFP-P et LFP-H2 contient la phase LiFePO_4 . Ce type de mécanisme n'ayant jamais été reporté expérimentalement dans la littérature, signifie que le passage de la phase lithiée à la phase délithiée dépend de la morphologie des particules et des conditions de délithiation. En outre, le modèle récent de Malik et al. [1] remet en question la transition de phase via un système biphasé, incompatible avec la cyclabilité remarquable de LiFePO_4 en particulier pour des régimes élevés. En réalité, la transition de phase en LiFePO_4 et FePO_4 s'effectue via un domaine monophasé (solution solide) à l'état dynamique, comme observé expérimentalement par analyses in situ [2,3]. Le mécanisme de délithiation dépend également des conditions de fonctionnement, que le système se trouve à l'état hors équilibre ou à l'état relaxé, mettant en jeu des effets collectifs ou non.

Le Chapitre VI présente les mécanismes singuliers de délithiations chimique et électrochimique de l'échantillon LFP-SR issu de la synthèse par précipitation, n'ayant pas subi de traitement thermique. Dans un premier temps, les caractérisations structurales par diffraction des rayons X ont permis d'identifier le mécanisme de délithiation chimique de cet échantillon. Au contraire des échantillons LFP-P et LFP-H2, la transition des phases LiFePO_4 à FePO_4 au sein de l'échantillon LFP-SR s'effectue via une solution solide Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$), observée même à l'état relaxé. Cet échantillon a ensuite été testé en demi-cellules lithium et sodium pour comparer les mécanismes de (dés)insertion électrochimique des ions Li^+ et Na^+ . Enfin, pour rendre compte du mécanisme de (dés)insertion électrochimique du point de vue structural, un échantillon partiellement délithié chimiquement a été caractérisé par diffraction des rayons X in situ au cours d'un cycle de charge/décharge en demi-cellule sodium. Le mécanisme de (dés)insertion électrochimique s'avère cohérent avec le mécanisme de délithiation chimique pour cet échantillon, c'est-à-dire via une solution solide, que ce soit pour la (dés)insertion des ions Li^+ ou Na^+ . Ce phénomène observé uniquement dans le cas de l'échantillon LFP-SR s'expliquerait par la présence de défauts structuraux.

VI.2 Mécanisme de délithiation chimique de l'échantillon LFP-SR

VI.2.1 Caractérisations morphologiques et structurales de l'échantillon LFP-SR avant délithiation chimique

Les caractérisations morphologiques et structurales de l'échantillon LFP-SR, synthétisé par précipitation et n'ayant pas subi de traitement thermique post-synthèse, ont été réalisées de la même manière que les échantillons LFP-P et LFP-H2 étudiés précédemment (Chapitre II).

D'après les clichés MEB présentés dans le Chapitre II (Figure 2. 7, p. 91), il a été observé que le traitement thermique effectué à 600°C sur l'échantillon LFP-P conduit à la coalescence des particules et à un frittage partiel avec la formation de joints de grains. Ces joints de grains provoquent le ralentissement conséquent de la cinétique de délithiation chimique de l'échantillon LFP-P par rapport à l'échantillon LFP-H2 synthétisé par méthode hydrothermale (Chapitre IV). Au contraire, l'échantillon LFP-SR, provenant de la même synthèse, mais n'ayant pas subi de traitement thermique, présente une microstructure composée de petites particules en forme de bâtonnets non liées entre elles (Chapitre II, Figure 2. 7, p. 91). La longueur des "bâtonnets" a été évaluée autour de 150 nm pour un diamètre autour de 60 nm ; alors qu'après recuit, les sphéroïdes de l'échantillon LFP-P présentent un diamètre d'environ 190 nm.

La surface spécifique (BET) de l'échantillon LFP-SR a été mesurée à 14,2 m²/g correspondant à un d_{BET} de 120 nm avant recuit ; alors qu'elle s'avère être de 5,7 m²/g correspondant à un d_{BET} de 290 nm pour l'échantillon LFP-P après recuit. Cette diminution importante de la surface spécifique est en accord avec la coalescence des particules et la formation des agglomérats observés sur l'échantillon LFP-P à l'issue du traitement thermique (Chapitre II).

Les analyses structurales ont permis de déterminer les paramètres de maille de l'échantillon LFP-SR. Le diffractogramme expérimental (Figure 6. 1) étant acquis en ouverture de fente variable, seules les positions angulaires ont été affinées par la méthode de Le Bail (affinement des paramètres de profil) à l'aide de la fonction Pseudo-Voigt (détails des méthodes d'affinement en Annexe 1).

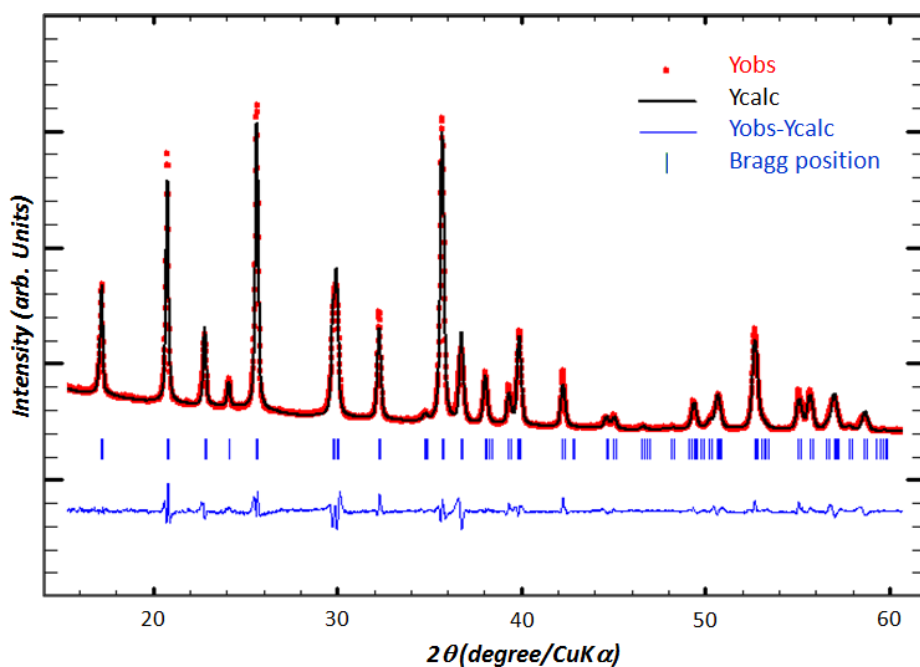


Figure 6. 1 : Diffractogramme de l'échantillon LFP-SR (sans recuit) dont les positions angulaires ont été affinées par la méthode de Le Bail (facteurs de confiance : $R_p = 2,17$, $R_{wp} = 3,19$ et $\chi^2 = 6,64$).

Les paramètres de maille de l'échantillon LFP-SR : $a = 10,3052(4) \text{ \AA}$, $b = 5,9614(3) \text{ \AA}$, $c = 4,6986(2) \text{ \AA}$ et $V_m = 288,65(2) \text{ \AA}^3$, se révèlent inférieurs aux paramètres de maille du même échantillon LFP-P après recuit : $a = 10,3215(2) \text{ \AA}$, $b = 6,0008(1) \text{ \AA}$, $c = 4,6928(1) \text{ \AA}$ et $V_m = 290,66(1) \text{ \AA}^3$. L'écart relatif le plus important est observé sur le paramètre **b** ($\Delta b/b = 0,66\%$) qui subit donc la plus grande déformation. La présence de défauts structuraux générés lors de la synthèse par précipitation peut expliquer cette différence de paramètres de maille. En effet, Amissse et al. [4,5] ont directement observé par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM), sur le même type d'échantillons, que la présence de défauts structuraux, comme des lacunes cationiques ou des défauts d'antisite Fe/Li, avait une influence sur le volume de maille. Les volumes de maille qu'ils déterminent après la synthèse sont généralement plus faibles que le volume de maille reporté dans la fiche ICDD 04-011-8634 de la phase olivine LiFePO_4 . Le recuit post-synthèse permet de réordonner la structure cristalline et d'obtenir un volume de maille proche de la phase LiFePO_4 obtenue à haute température ($V = 291,02 \text{ \AA}^3$). Comme précisé dans le Chapitre IV, il n'a cependant pas été possible d'accéder à la diffraction neutronique pour déterminer précisément les différents types de défauts de structure au sein de l'échantillon LFP-SR.

La taille des cristallites et les microcontraintes ont également été déterminées par la fonction Thomson-Cox-Hasting (Annexe 1). Les cristallites mesurent $40 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ pour l'échantillon LFP-SR, alors qu'elles mesurent $67 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ pour l'échantillon LFP-P après le traitement thermique, en

accord avec le grossissement des particules observé au MEB.

VI.2.2 Caractéristiques morphologiques et structurales de l'échantillon LFP-SR après délithiation chimique

L'échantillon LFP-SR a été délithié chimiquement selon le même procédé que l'échantillon LFP-P : avec du dibrome, dans l'acétonitrile, pendant 24 h et 48 h.

L'évolution structurale de l'échantillon LFP-SR, au cours de la délithiation chimique, est présentée en Figure 6. 2. Au lieu d'observer la croissance des pics de diffraction de la phase FePO_4 au détriment de ceux de la phase LiFePO_4 comme pour l'échantillon LFP-P (Chapitre IV, Figure 4. 1, p. 146), un décalage progressif des pics apparaît. Cela montre que la transition de la phase lithiée à la phase délithiée ne se produit pas via un système biphasé.

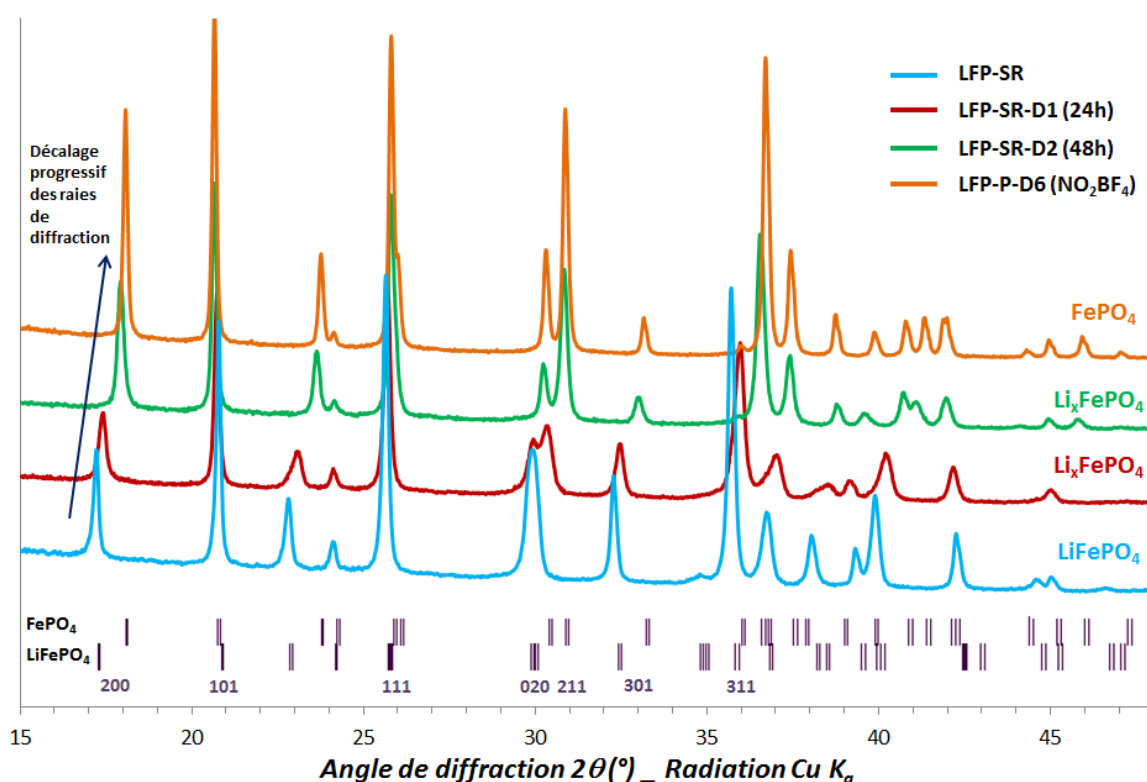


Figure 6. 2 : Diffractogrammes des phases intermédiaires Li_xFePO_4 lors de la délithiation chimique de l'échantillon LFP-SR, synthétisé par précipitation et non recuit. L'échantillon LFP-P-D6, issu de l'échantillon LFP-P et complètement délithié, sert de référence.

Ce décalage progressif est mis en évidence sur la raie (200) présentée en Figure 6. 3.

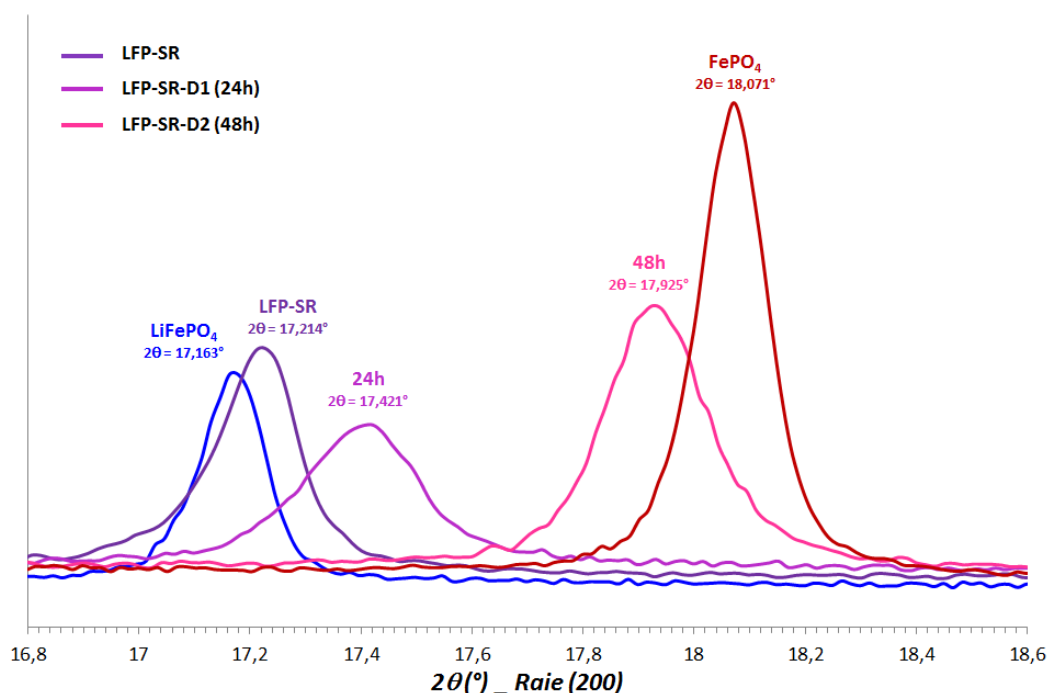


Figure 6. 3 : Pics de diffraction correspondants à la raie (200) des phases LiFePO_4 et FePO_4 pour les échantillons délithiés en 24 h (LFP-SR-D1) et en 48 h (LFP-SR-D2) issu de l'échantillon LFP-SR.

Comparaison avec les raies obtenues pour les phases pures LiFePO_4 et FePO_4 .

Il traduit le passage de la phase lithiée à la phase délithiée via une solution solide Li_xFePO_4 [2,3,6-9].

Lors de la délithiation chimique à température ambiante, seuls des domaines de solutions solides partielles ont été reportés dans la littérature, comme nous l'avons également observé (Chapitre IV). Yamada et al. [11] ont obtenu les phases $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ et $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ (où $\alpha \approx 0,032$ et $\beta \approx 0,038$) par délithiation chimique, en concordance avec le modèle de délithiation développé par Srinivasan et al. [12,13]. Les paramètres de maille des phases $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ et $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ sont légèrement supérieurs et inférieurs respectivement aux paramètres de maille des phases FePO_4 et LiFePO_4 pures. Ces domaines de solutions solides peuvent être étendus lorsque les particules de LiFePO_4 sont nanométriques [14-17]. Delacourt et al. [6,7] ont observé la présence d'une solution solide totale Li_xFePO_4 , mais uniquement à des températures supérieures à 150°C. Gibot et al. [8], quant à eux, ont mis en évidence la présence d'une solution solide totale par DRX in situ au cours du cyclage à C/40 de nanoparticules (40 nm) comportant des défauts cristallins. Enfin, les modèles récents de transformation de phases s'effectuant via une solution solide à l'état hors équilibre [1,18,19] se sont vus confirmés expérimentalement [9,10], notamment lors du cyclage à régimes élevés (50C-60C) [2,3]. Aucune étude n'a pour le moment reporté le passage de la phase LiFePO_4 à la phase FePO_4 par une solution solide totale lors du procédé de délithiation chimique. L'observation de ce mécanisme est donc

totalelement inédite pour un état relaxé à l'équilibre thermodynamique.

Comme pour la détermination de faibles proportions de lithium au sein des phases LiFePO_4 et FePO_4 des échantillons LFP-P-D1 et D2 (Chapitre IV, Tableau 4. 2, p. 152), il est possible d'utiliser la loi de Végard en première approximation pour déterminer la proportion de lithium au sein des échantillons LFP-SR-D1 et LFP-SR-D2. A partir des paramètres de maille **a** et **b** et du volume de maille, les équations (4.1), (4.2) et (4.3) ont permis de calculer les taux de lithium y_i (Tableau 6. 1).

Tableau 6. 1: Détermination du taux de lithium au sein des phases LiFePO_4 de l'échantillon LFP-P sans recuit par la loi de Végard sur les paramètres et le volume de maille.

Echantillons	LFP-P (600°C-3h)*	LFP-SR	LFP-SR-D1 (24h)	LFP-SR-D2 (48h)	LFP-P-D6 (NO_2BF_4)*
Phase	LiFePO_4	LiFePO_4	Li_xFePO_4	Li_xFePO_4	FePO_4
a (Å)	10,322	10,305	10,191	9,892	9,817
b (Å)	6,001	5,961	5,897	5,799	5,791
c (Å)	4,693	4,699	4,724	4,774	4,782
Vm (Å³)	290,66(1)	288,65(2)	283,93(3)	273,86(1)	271,86(1)
Taux de lithium (Loi de Végard appliquée sur a)		96,8%	74,2%	14,9%	
Taux de lithium (Loi de Végard appliquée sur b)		81,3%	50,8%	4,1%	
Taux de lithium (Loi de Végard appliquée sur V)		89,3%	64,2%	10,6%	

* Les échantillons LFP-P, recuit à 600°C - 3h, et LFP-P-D6, totalement délithié avec du NO_2BF_4 , servent de référence pour appliquer la loi de Végard sur les paramètres de maille des échantillons LFP-SR et LFP-SR-D.

Le volume de maille de l'échantillon LFP-SR, inférieur à celui de l'échantillon LFP-P, conduit à une proportion de lithium plus faible que celle attendue. Au cours de la délithiation chimique, les paramètres **a** et **b**, ainsi que le volume de maille diminuent de manière continue. Le paramètre **c**, quant à lui, augmente légèrement. L'évaluation du taux de lithium n'est pas isotrope, elle est plus faible selon l'axe [010]. Cette anisotropie peut être liée aux défauts structuraux générés au cours de la synthèse. On remarque en effet que l'échantillon LFP-SR présente déjà une diminution plus importante du paramètre **b** par rapport aux paramètres **a** et **c**.

Pour connaître la proportion de lithium réelle au sein des échantillons LFP-SR-D1 et D2, une méthode

d'analyse chimique a été employée : la spectroscopie d'émission de flamme. Le taux de lithium détecté est de 63,6% \pm 2% au sein de l'échantillon LFP-SR-D1 (délithié en 24 h) et de 21,9% \pm 2% au sein de l'échantillon LFP-SR-D2 (délithié en 48 h). Le taux de lithium déterminé par analyses structurales et par analyses chimiques est cohérent pour l'échantillon LFP-SR-D1, mais il est deux fois plus élevé pour l'échantillon LFP-SR-D2, lorsqu'il est déterminé par analyse chimique. Il peut exister une erreur non négligeable sur la proportion de lithium déterminée à l'aide de la loi de Végard, qui pourrait être due à une organisation particulière et non aléatoire des ions Li^+ dans la structure. Il est également possible que le taux de lithium supplémentaire détecté par les analyses chimiques provienne d'un mauvais rinçage de la poudre après délithiation (présence de LiBr).

L'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de lithium calculé par la loi de Végard est cependant en bon accord avec les valeurs déterminées par Delacourt et al. [6] lors de l'obtention des phases Li_xFePO_4 à haute température (Figure 6. 4). Ainsi, la loi de Végard semble donner en première approximation une information cohérente sur la proportion de lithium au sein de la phase Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$).

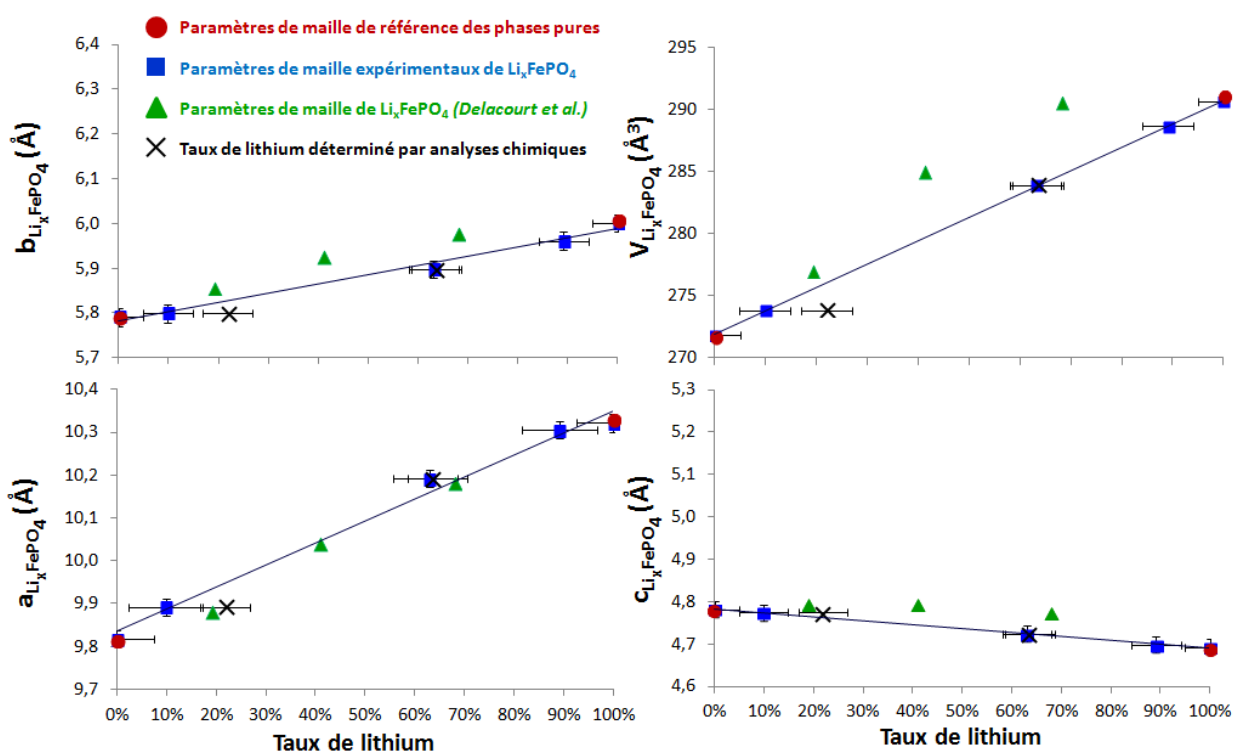


Figure 6. 4 : Evolution des paramètres de maille a, b, c et du volume de maille en fonction du taux de lithium déterminée par la loi de Végard pour la phase Li_xFePO_4 (■) et par spectroscopie d'émission de flamme (×). Comparaison des valeurs expérimentales (■) et des valeurs issues des travaux de Delacourt et al. (▲) [6].

On peut supposer que la phase LiFePO_4 de l'échantillon LFP-SR comporte des lacunes de lithium compensée par la présence de Fe^{III} . La proportion de lithium déterminée par la loi de Végard (environ 10% – Tableau 6. 1) correspond au taux de Fe^{3+} déterminé par Gibot et al. [8] et par Robin Amissé au cours de sa thèse [5] au sein d'échantillons de LiFePO_4 synthétisés par précipitation et non recuit. Le taux de Fe^{3+} est lié à la présence de lacune de lithium induisant une diminution de volume de maille de 0,7% [8]. On retrouve la même diminution entre le volume de maille de l'échantillon LFP-P ($290,66 \text{ \AA}^3$) et l'échantillon LFP-SR ($288,65 \text{ \AA}^3$). Une solution solide de Li_xFePO_4 serait alors directement obtenue par oxydation partielle conduisant à une valence mixte $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. La différence de volume de maille observée pourrait également provenir de lacunes de fer. Dans le cas d'une solution solide de type LiFe_yPO_4 , des pics de sur-structure auraient été observés, comme décrit dans les travaux de Hamelet et al. [20-22]. La présence de lacunes de lithium semble donc plus probable que la présence de lacunes de fer.

Cependant, la phase LiFePO_4 après recuit (échantillon LFP-P) a été analysée à l'aide de la microsonde nucléaire du CEA Saclay, révélant une stœchiométrie en fer, phosphate et lithium proche de 1. La présence potentielle d'une impureté de type Li_3PO_4 avant recuit permettrait de combler les lacunes éventuelles de lithium et de phosphate au cours du recuit pour donner la phase LiFePO_4 sans défauts structuraux. Cette impureté n'a pas été observée au sein des échantillons LFP-SR et LFP-P. La proportion de cette phase est peut-être trop faible pour être détectée par diffraction des rayons X.

VI.2.3 Etude de la cinétique et des mécanismes de délithiation chimique de l'échantillon LFP-SR.

A partir des proportions de lithium restant au sein des phases Li_xFePO_4 , il est possible tracer l'évolution du taux de délithiation de l'échantillon LFP-SR en fonction du temps et de la comparer à celle de l'échantillon LFP-P (Figure 6. 5).

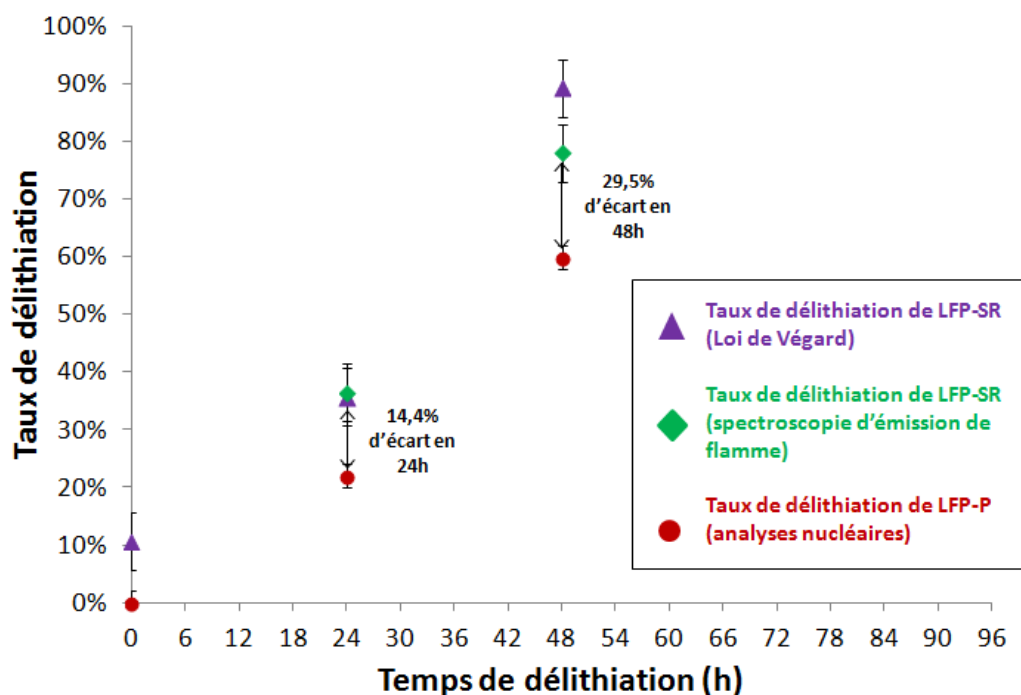


Figure 6. 5 : Evolution du taux de délithiation chimique en fonction du temps de réaction, pour les échantillons LFP-SR (sans recuit) et LFP-P (recuit à 600°C pendant 3h), délithiés avec du dibrome dans l'acétonitrile. *Les proportions de lithium affichées pour l'échantillon LFP-SR ont été déterminées par la loi de Végard appliquée sur le volume de maille et par spectroscopie d'émission de flamme. Les proportions de lithium affichées pour l'échantillon LFP-P ont été déterminées par analyses nucléaires* (Chapitre III, Tableau 3. 4, p. 129).

Par rapport à la cinétique de délithiation de l'échantillon LFP-P pour les mêmes conditions réactionnelles, la délithiation de l'échantillon LFP-SR n'apparaît que légèrement plus rapide. L'échantillon LFP-SR ne présente pas de joints de grains générés lors de traitement thermique (frittage à 600°C) qui entravent fortement la délithiation dans le cas de l'échantillon LFP-P.

Pourtant, la délithiation de l'échantillon LFP-SR s'avère toujours plus lente que la délithiation de l'échantillon LFP-H2 (totale en moins d'une heure), alors que la taille et la forme des particules de l'échantillon LFP-SR sont comparables à celles des bâtonnets constituant 75% de la population de l'échantillon LFP-H2. On peut supposer que dans ce cas, ce n'est pas la morphologie des particules qui joue un rôle sur la cinétique de délithiation, mais la présence de défauts. Ceci induit que le mécanisme de délithiation est différent entre les échantillons LFP-P et LFP-H2 (système biphasé) et l'échantillon LFP-SR (solution solide).

L'évolution de la taille des cristallites des phases en présence au cours de la délithiation chimique a également été comparée pour les échantillons LFP-P et LFP-SR (Figure 6. 6).

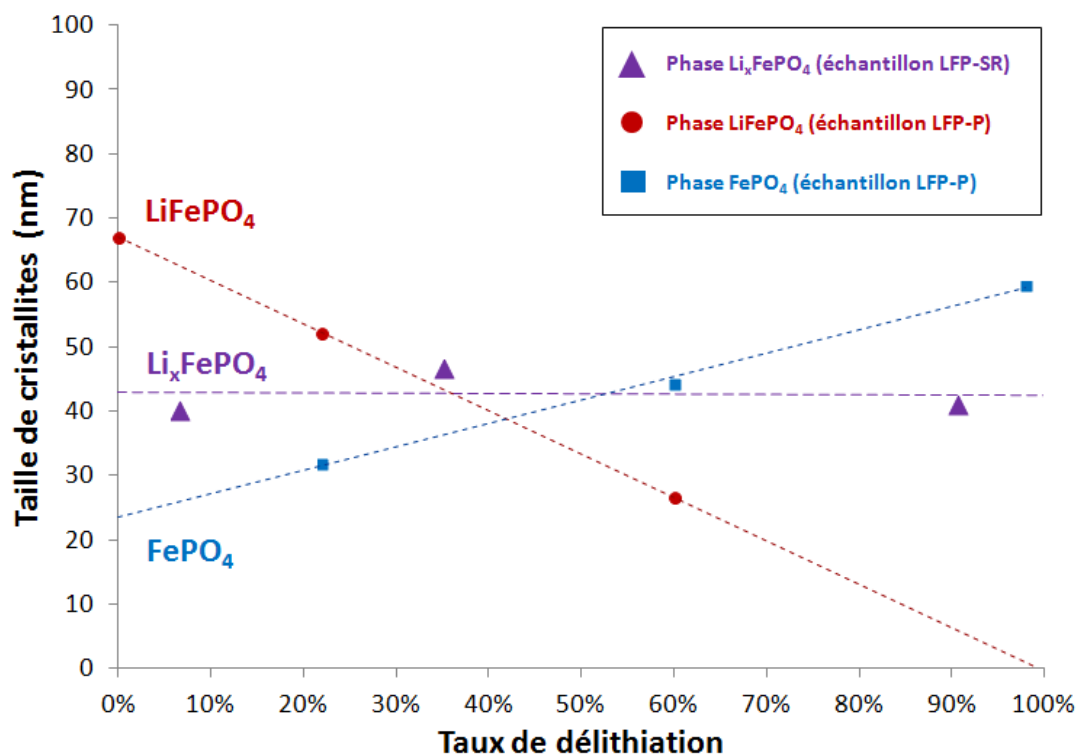


Figure 6. 6 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux de délithiation pour la phase Li_xFePO_4 de l'échantillon LFP-SR et des phases LiFePO_4 et FePO_4 de l'échantillon LFP-P.

Alors que la taille des cristallites de LiFePO_4 diminuent au profit des cristallites de FePO_4 pour l'échantillon LFP-P, la taille des cristallites de la phase Li_xFePO_4 de l'échantillon LFP-SR reste quasiment constante. Ce résultat est en accord avec un mécanisme de conversion via une solution solide puisque la croissance de la phase FePO_4 ne s'effectue pas au détriment de la phase LiFePO_4 comme c'est le cas pour un système biphasé (Chapitre IV). Ce résultat unique à notre connaissance pourrait être expliqué par des défauts de structure permettant de stabiliser la solution solide sur l'ensemble de la composition à température ambiante.

VI.3 Caractérisations électrochimiques de l'échantillon LFP-SR

L'échantillon LFP-SR-D1, partiellement délithié chimiquement en 24 h (35% de taux de conversion), a été caractérisé en demi-cellules électrochimiques comportant une électrode négative de lithium ou de sodium. Le comportement de l'échantillon LFP-SR au cours de la délithiation électrochimique a été comparé à celui observé au cours de la délithiation chimique, qui s'effectue par le biais d'une solution solide.

VI.3.1 Caractérisations de l'échantillon LFP-SR en demi-cellule lithium

Les courbes galvanostatiques et les courbes dérivées de la capacité par rapport au potentiel présentent un comportement spécifique au matériau LFP-SR-D1 cyclé en demi-cellule lithium (Figure 6. 7).

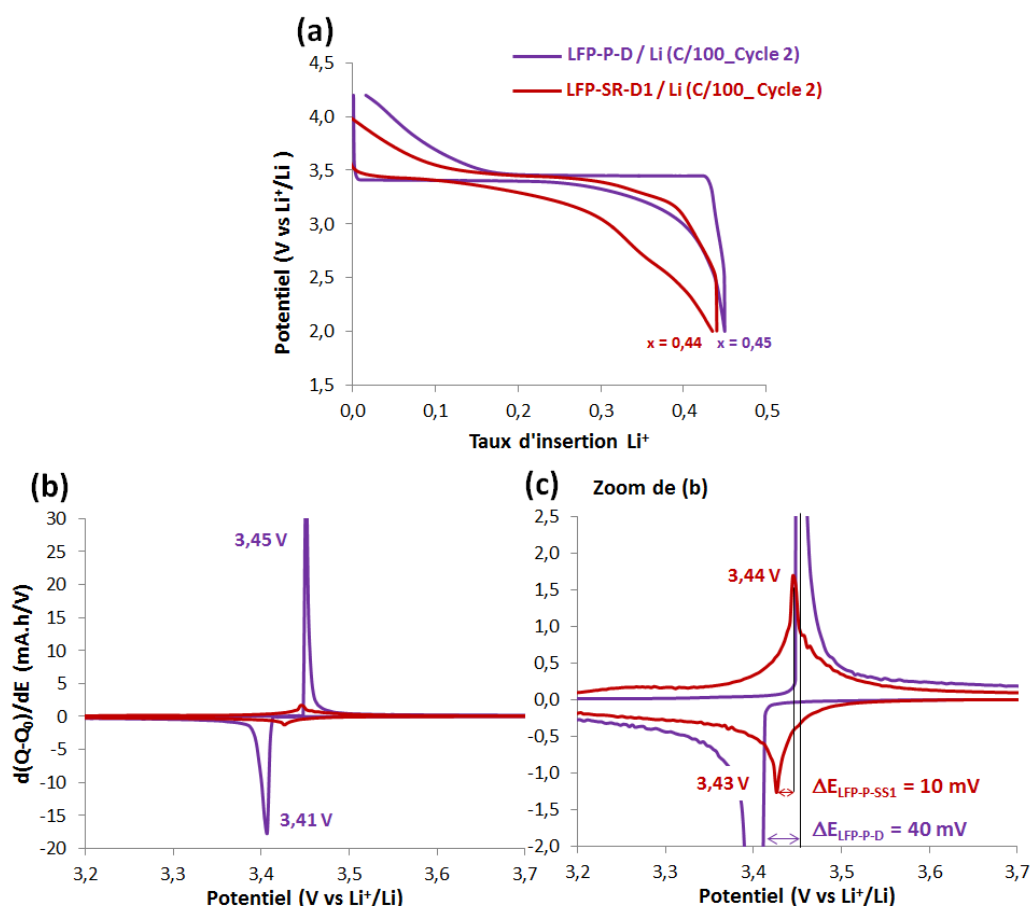


Figure 6. 7: Comparaison (a) des courbes galvanostatiques en demi-cellule lithium et (b) des courbes dQ/dE de la capacité en fonction du potentiel réalisées à C/100 entre les matériaux LFP-P-D (recuit à 600°C) et LFP-SR-D1 (non recuit). (c) Zoom de (b).

Les courbes galvanostatiques (Figure 6. 7-a) et les courbes dérivées de la capacité en fonction du potentiel (Figure 6. 7-b et c) montrent que la signature électrochimique de l'échantillon LFP-SR-D1 est différente de celle de l'échantillon LFP-P-D. En effet, l'échantillon LFP-SR-D1 ne présente pas de plateaux de charge et de décharge définis, comme c'est le cas pour l'échantillon LFP-P-D. L'évolution de potentiel en fonction du taux d'insertion de l'échantillon LFP-SR-D1 est monotone.

Cette évolution progressive du potentiel au cours d'un cycle de charge/décharge est caractéristique du passage de la phase lithiée LiFePO_4 à la phase délithiée FePO_4 via une solution solide Li_xFePO_4 [23]. Ce phénomène s'observe davantage sur les courbes dQ/dE en fonction du potentiel (Figure 6. 7-b). Au lieu de présenter des pics d'oxydation et de réduction asymétriques de grande amplitude avec une traîne en fin de charge et de décharge, l'échantillon LFP-SR-D1 montre des pics larges de forme quasi symétrique et de très faible amplitude. De plus, la différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction est plus faible dans le cas de l'échantillon LFP-SR-D1 ($\Delta E = 10 \text{ mV}$) que dans le cas de l'échantillon LFP-P-D ($\Delta E = 40 \text{ mV}$) (Figure 6. 7-c).

Les caractéristiques électrochimiques de l'échantillon LFP-SR sont comparables à celles reportées dans la littérature par Gibot et al. [8] qui identifient ce comportement par une transformation de phase via une solution solide. Kobayashi et al. [16] et Zhang et al. [3] reportent le même profil de courbes galvanostatiques lorsque les particules sont nanométriques (40 nm) ou lorsque le matériau actif est cyclé à un régime de 60 C, induisant une transition de phases via une solution solide partielle ou totale.

L'échantillon LFP-SR-D1 a également été caractérisé sur plusieurs cycles à des régimes de C/100 à C/5 (Figure 6.8).

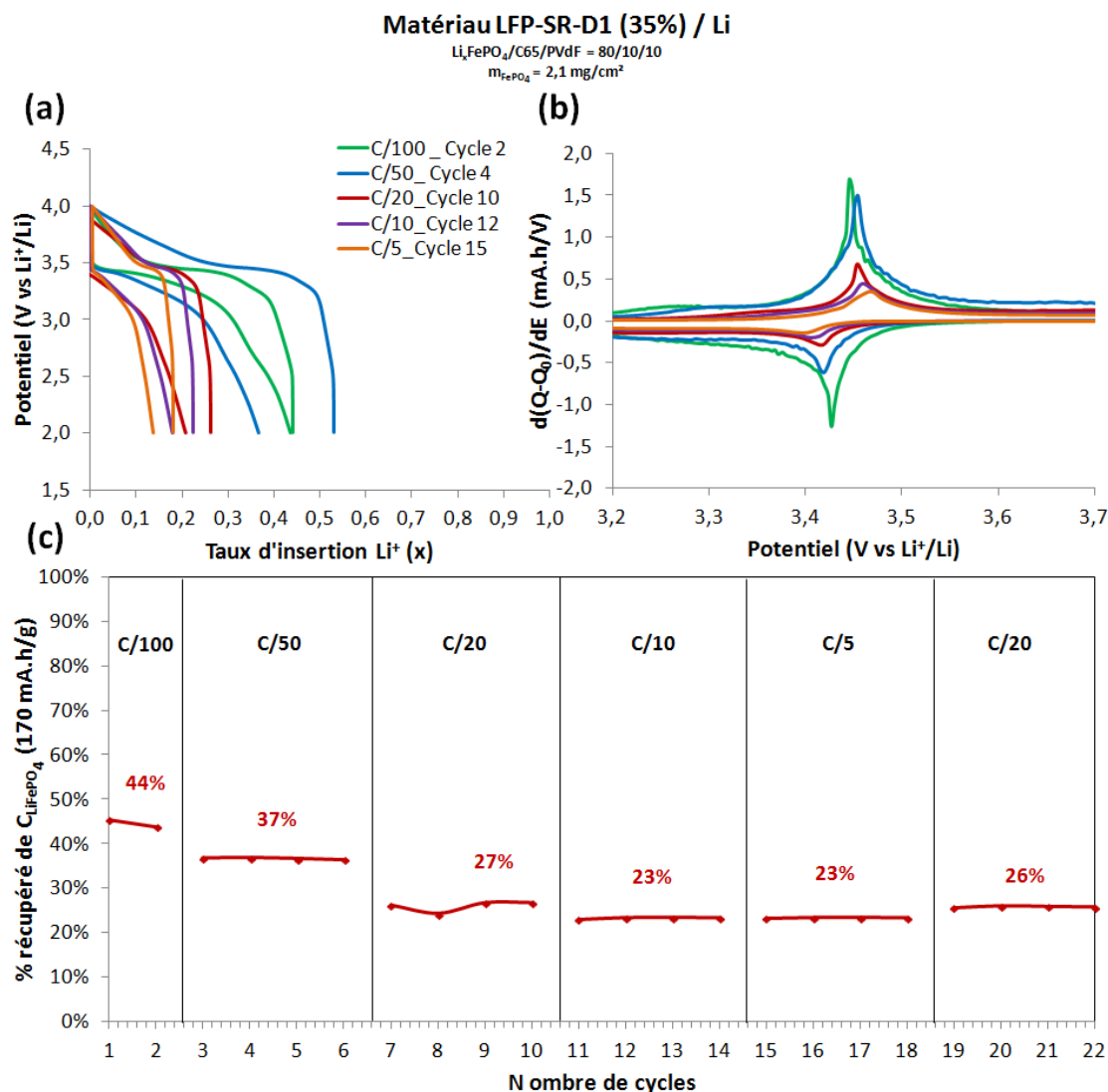


Figure 6.8 : (a) Courbes galvanostatiques de l'échantillon LFP-SR-D1 en demi-cellule lithium, (b) courbes dQ/dE en fonction du potentiel et (c) évolution du pourcentage de capacité récupéré en fonction du nombre de cycles et du régime de décharge.

En fonction du régime, le taux d'insertion des ions Li^+ diminue et il apparaît une irréversibilité importante entre la charge et la décharge (Figure 6.8-a). Ces différences de capacité entre la charge et la décharge conduit à des rendements faradiques parfois inférieurs à 70%. Comme pour la plupart des cellules électrochimiques étudiées (Chapitre V), la différence de potentiel entre le pic d'oxydation et le pic de réduction a également tendance à augmenter en fonction du régime (Figure 6.8-b). L'hystérésis de potentiel augmente de 10 mV (C/100) à 60 mV (C/5). Le pourcentage de capacité récupéré en charge et en décharge est relativement faible, il passe de 45% pour un régime de C/100 à 20% environ pour un régime de C/5.

En résumé, les caractérisations réalisées en demi-cellule lithium indiquent que la (dé)lithiation

électrochimique de l'échantillon de LFP-SR-D1 non recuit s'effectue également via un domaine monophasé comme c'est le cas pour la délithiation chimique. La solution solide a été mise en évidence par l'augmentation et la diminution progressive du potentiel lors de la charge et de la décharge à faible régime ; alors que la transition de phase via un système biphasé (échantillon LFP-P après recuit) mène à des plateaux de potentiel. Cependant, les performances électrochimiques des échantillons de LiFePO_4 synthétisés par précipitation avant et après recuit sont globalement très proches, malgré un mécanisme de transformation de phases différent. La limitation des performances électrochimiques provient davantage d'une mauvaise connexion de la matière active au réseau percolant électronique, due à une absence d'enrobage de carbone et à une formulation d'électrode composite non optimisée, comme spécifié dans le Chapitre V.

VI.3.2 Caractérisations de l'échantillon LFP-SR en demi-cellule sodium

Après avoir analysé les mécanismes de délithiations chimique et électrochimique de l'échantillon LFP-SR via une solution solide de type Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$), il est apparu important de caractériser son comportement au cours de l'insertion électrochimique des ions Na^+ . Le même échantillon LFP-SR-D1 partiellement délithié à 35% a été caractérisé électrochimiquement en demi-cellule sodium (Figure 6.9).

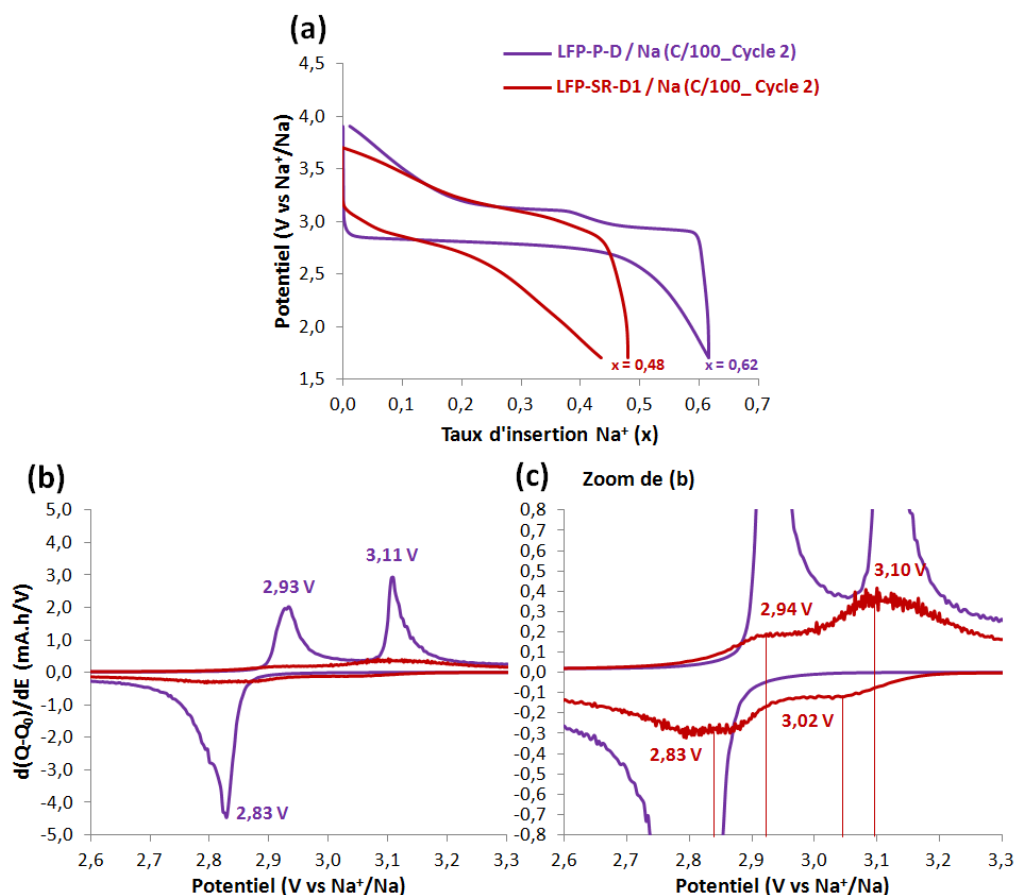


Figure 6. 9: Comparaison (a) des courbes galvanostatiques en demi-cellule sodium et (b) des courbes dQ/dE en fonction du potentiel réalisées à C/100 entre les matériaux LFP-P-D (recuit) et LFP-SR-D1 (non recuit). (c) Zoom des courbes dQ/dE .

Contrairement à l'échantillon LFP-P-D où l'on observe deux plateaux de charge et un plateau de décharge bien définis, l'augmentation et la diminution du potentiel au cours de la charge et la décharge se fait de manière continue dans le cas de l'échantillon LFP-SR-D1 (Figure 6. 9-a). La (dés)insertion des ions Na⁺ au sein de l'échantillon LFP-SR-D1 semble s'effectuer via un système monophasé, de même que la (dés)insertion électrochimique des ions Li⁺. Les courbes dQ/dE affichent des pics d'oxydation et de réduction plus larges et symétriques pour l'échantillon LFP-SR-D1 que pour l'échantillon LFP-P-D. Cependant, deux pics de réduction apparaissent pour l'échantillon LFP-SR-D1 (Figure 6. 9-b et c). Le deuxième pic à 3,02 V vs. Na⁺/Na en décharge serait attribué à la réinsertion des ions Li⁺ présents à l'origine dans l'échantillon LFP-SR-D1 (65% environ). Ceux-ci n'auraient pas eu le temps de diffuser complètement à travers l'électrolyte au cours de la décharge. Une co-insertion des ions Li⁺ présents dans l'électrolyte à une concentration de $7 \cdot 10^{-2}$ mol/L (soit 7% de la concentration de l'électrolyte) est donc possible, comme cela a été étudié avec le matériau LiFePO₄ industriel cyclé en demi-cellule sodium (Chapitre V). Cependant, le potentiel du pic d'oxydation de la transition LiFePO₄/FePO₄ (3,15 V vs. Na⁺/Na) correspond quasiment au potentiel du pic d'oxydation

de la transition $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$ (3,11 V vs. Na^+/Na). Il est possible que le mécanisme de désinsertion des ions Na^+ ne s'effectue pas complètement via un domaine monophasé Na_yFePO_4 , mais qu'il existe une co-désinsertion du type $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$.

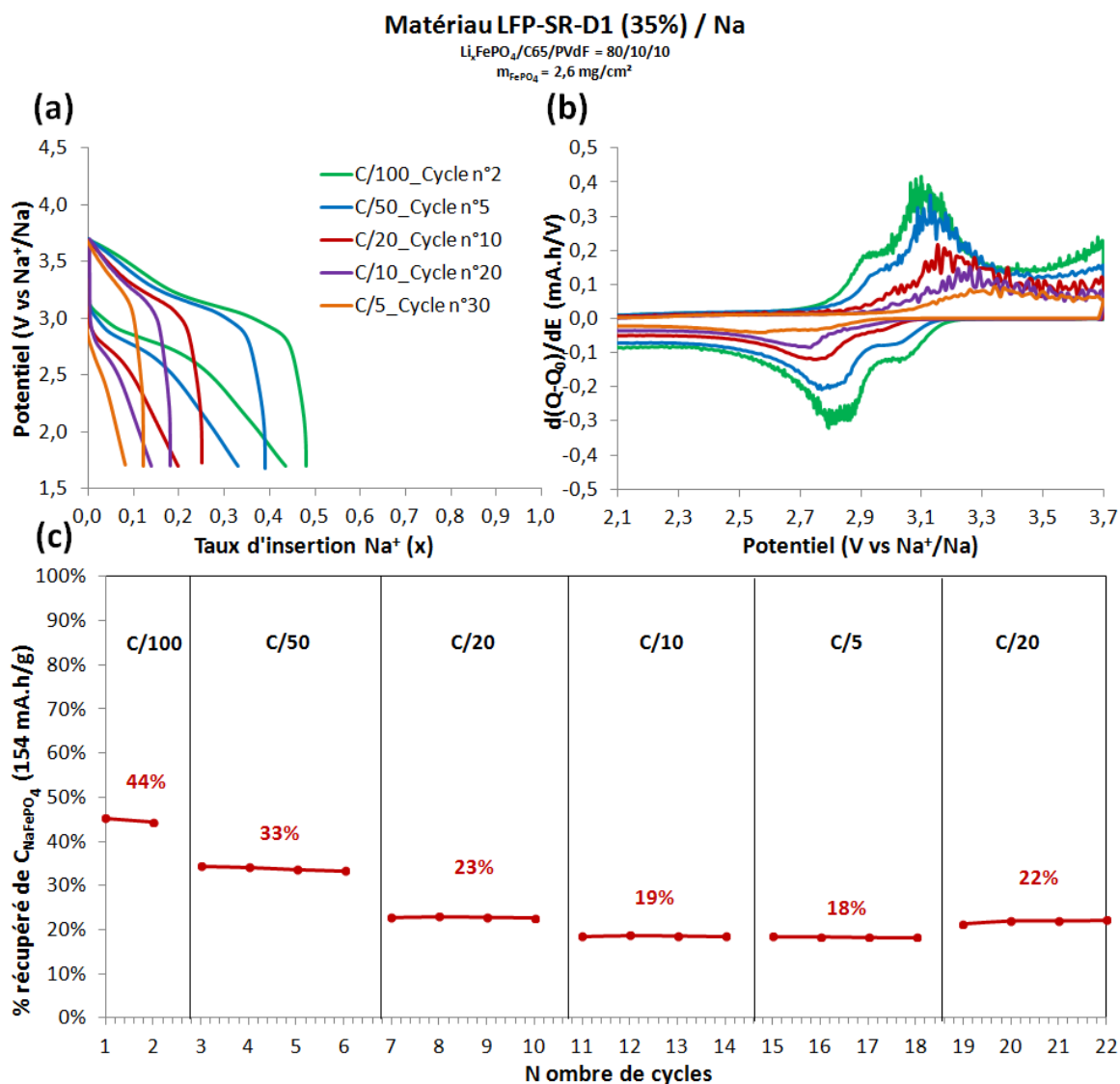


Figure 6.10 : (a) Courbes galvanostatiques de l'échantillon LFP-SR-D1 non recuit et délithié à 35% en demi-cellule sodium, (b) courbes dQ/dE en fonction du potentiel et (c) évolution du pourcentage de capacité récupérée en fonction du nombre de cycles et du régime de décharge.

Tout comme les caractéristiques électrochimiques en demi-cellule lithium, les courbes galvanostatiques de l'échantillon LFP-SR-D1 en demi-cellule sodium présentent un taux d'insertion qui diminue et une polarisation qui augmente en fonction du régime (Figure 6.10). En termes de performances électrochimiques, le pourcentage de capacité récupérée en fonction du nombre de cycles est comparable à celui de l'échantillon LFP-SR-D1 en demi-cellule lithium. Le rendement faradique

s'avère cependant plus élevé en demi-cellule sodium qu'en demi-cellule lithium. Sur les courbes dQ/dE (Figure 6.10-b), les pics d'oxydation et de réduction correspondant respectivement à l'extraction et l'insertion des ions Li^+ , s'affaiblissent au cours du temps, montrant que de moins en moins de lithium se réinsère.

En résumé, le mécanisme d'insertion/désinsertion électrochimique des ions Na^+ au sein de l'échantillon LFP-SR non recuit s'avère différent du mécanisme d'insertion/désinsertion des ions Na^+ au sein de l'échantillon LFP-P recuit à $600^\circ C$. De même que lors de l'insertion/désinsertion des ions Li^+ , l'augmentation et la diminution progressive du potentiel au cours de la charge et de la décharge indique que le passage de la phase sodée à la phase désodée ne s'effectue pas par l'intermédiaire des systèmes biphasés $NaFePO_4/Na_{2/3}FePO_4$ et $Na_{2/3}FePO_4/FePO_4$ classiquement observés [24,25]. Cependant, Galceran et al. [26] ont observé par DRX in situ que le passage de $NaFePO_4$ à $Na_{2/3}FePO_4$ s'effectuerait via une solution solide Na_xFePO_4 , alors que le passage de $Na_{2/3}FePO_4$ à $FePO_4$ se ferait via un système biphasé au cours de la charge. Par ailleurs, le mécanisme de décharge n'est pas symétrique à celui de la charge et s'avère d'autant plus compliqué que les trois phases peuvent être superposées lors de la décharge. Les limites de solubilité entre les trois phases $NaFePO_4$, $Na_{2/3}FePO_4$ et $FePO_4$ apparaissent également très étendues et peuvent conduire à des domaines de solution solide partielle [27].

Ainsi, comme lors de l'insertion chimique et électrochimique des ions Li^+ s'effectuant via une solution solide, la présence de défauts de structure potentiels peut favoriser la (dés)insertion des ions Na^+ via une solution solide. Cependant, avec la (dés)insertion combinée des ions Li^+ présents et la polarisation relativement importante des courbes galvanostatiques, il est difficile de déterminer si le mécanisme de (dés)insertion électrochimique des ions Na^+ s'effectue via une solution solide totale ou via des domaines de solution solides très étendus. Pour déterminer ce mécanisme, des caractérisations structurales au cours du cyclage sont nécessaires.

VI.4 Caractérisations de l'insertion électrochimique des ions Na^+ suivi par diffraction aux rayons X in situ

VI.4.1 Etude des courbes galvanostatiques et de la dérivée de la capacité

Pour déterminer le mécanisme d'insertion/désinsertion des ions Na^+ au sein de l'échantillon LFP-SR, le passage de la phase partiellement délithiée à la phase sodée a été caractérisé par DRX in situ au cours d'un cycle de charge/décharge. Cette expérience a été réalisée en collaboration avec le Dr. C. Delacourt, au sein du Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides à Amiens.

L'électrode positive a été préparée en tant qu'électrode "poudre" à partir d'un mélange de l'échantillon LFP-SR-D1 et de 20% en masse de carbone Ketjenblack (Annexe 5). Le montage de la cellule électrochimique utilisée pour les caractérisations par diffraction des rayons X in situ est également détaillé en Annexe 5. Cette cellule, comportant 20 mg de matière active, environ 300 μL d'un électrolyte liquide à base de NaClO_4 (1M) en solution dans un mélange d'éthylène carbonate et de diméthyle carbonate (ratio volumique 1 : 1) et une électrode négative de sodium métal, a été testée électrochimiquement à un régime de C/50 ($I \approx 70 \mu\text{A}$) entre les potentiels de 1,7 et 3,7 V vs. Na^+/Na .

Les diffractogrammes ont été acquis avec un diffractomètre Bruker D8 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$). L'analyse s'effectue en mode réflexion, dans la géométrie Bragg-Brentano ($\theta-2\theta$), avec un compteur PSD (Position Sensitive Detector).

L'échantillon LFP-SR-D1 a effectué une première charge permettant d'extraire les ions Li^+ restant au sein de la structure olivine, puis un cycle complet de décharge et de charge pour insérer et extraire les ions Na^+ . La courbe galvanostatique (Figure 6. 11) indique que 60% des ions Li^+ ont été extrait lors de la première charge (courbe violette), équivalent à un taux global de 40%. Ainsi, 25% de lithium est toujours présent. On peut alors considérer que la concentration en ions Li^+ dans l'électrolyte est de 0,17 mol/L, soit 17% de la concentration en ions Na^+ . Au cours de la décharge (courbe verte), une partie des ions Li^+ préalablement désinsérés se réinsère ($\approx 21\%$), suivi de l'insertion des ions Na^+ ($\approx 46\%$). Les ions Na^+ et Li^+ sont ensuite désinsérés de nouveau au cours de la deuxième charge (courbe bleue). Le taux d'insertion obtenu à la fin de la deuxième charge est similaire à celui de la première charge, indiquant que le pourcentage de matériau actif est constant ($\approx 67\%$).

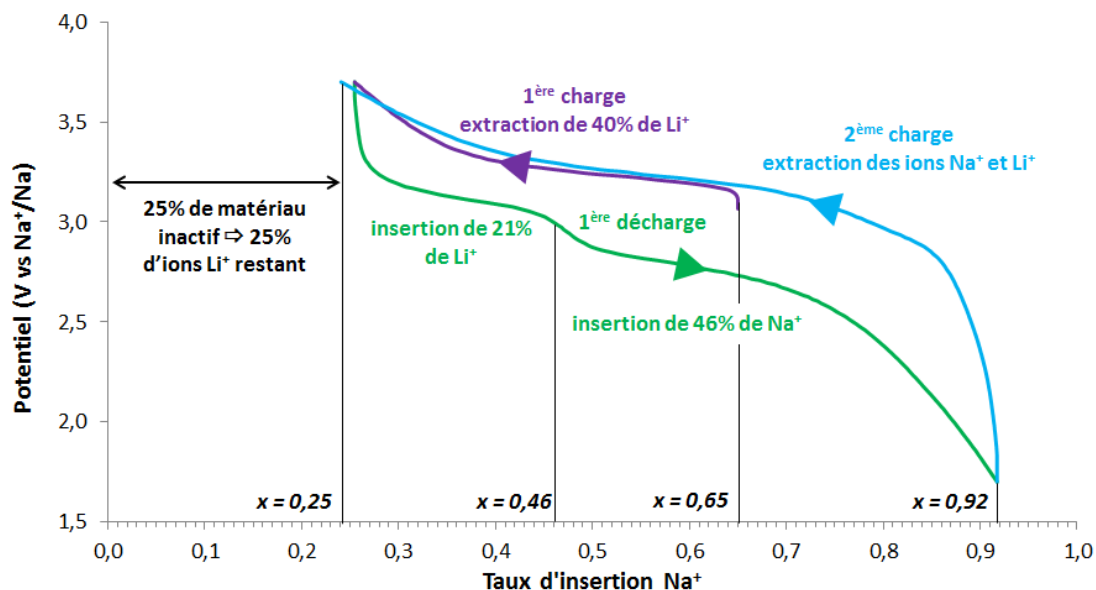


Figure 6. 11 : Courbe galvanostatique de l'échantillon LFP-SR-D1 en demi-cellule sodium utilisée lors de la caractérisation structurale par DRX in situ.

Les potentiels de (dés)insertion des ions Li^+ et Na^+ au sein de l'échantillon LFP-SR-D1 ont été comparés au potentiel des plateaux de charge et de décharge de l'échantillon LFP-P en demi-cellules lithium et sodium (Figure 6. 12 et Figure 6. 13).

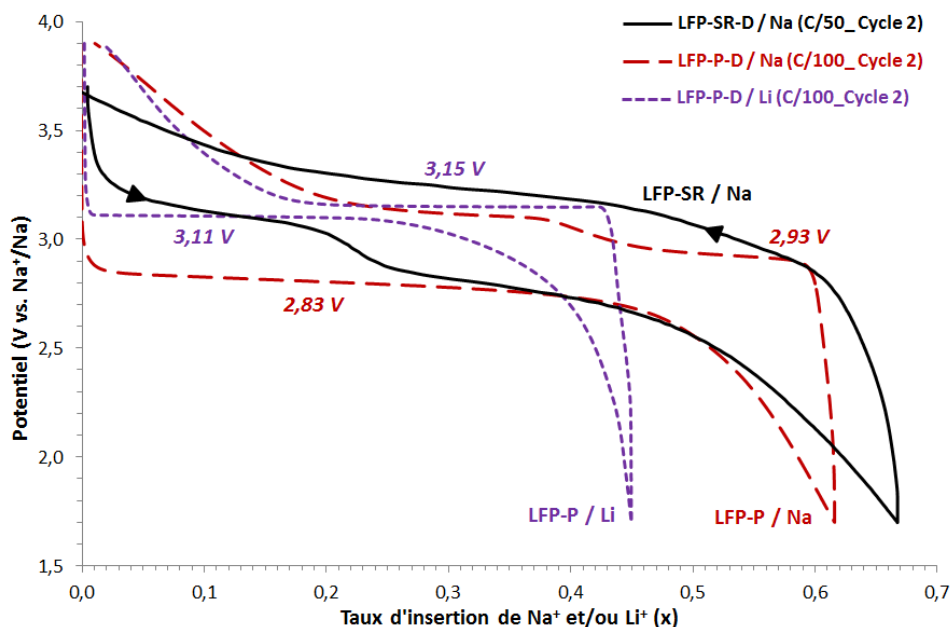


Figure 6. 12 : Comparaison des potentiels de charge et de décharge par rapport au potentiel du couple Na^+/Na pour l'échantillon LFP-SR-D cyclé en demi-cellule sodium au cours des caractérisations structurales in situ (courbe noire), et pour l'échantillon LFP-P cyclé en demi-cellules lithium (courbe violette) et sodium (courbe rouge).

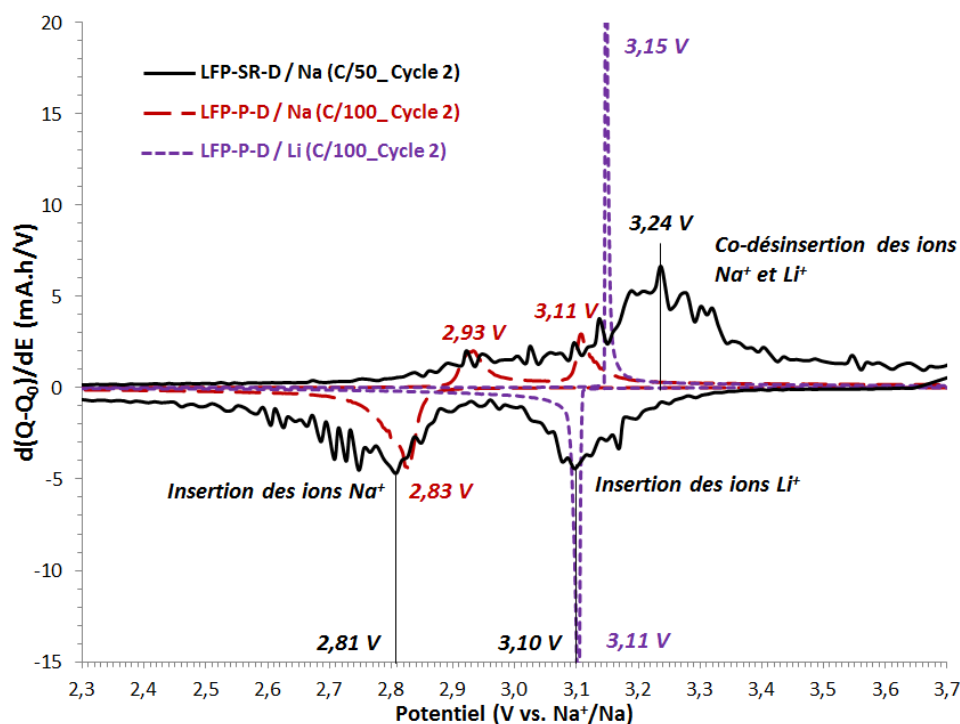


Figure 6. 13 : Courbes dQ/dE en fonction du potentiel pour l'échantillon LFP-SR-D cyclé en demi-cellule sodium au cours des caractérisations structurales in situ (courbe noire) et pour l'échantillon LFP-P cyclé en demi-cellules lithium (courbe violette) et sodium (courbe rouge).

Les deux vagues de potentiel observées au cours de la décharge de l'échantillon LFP-SR-D1 (Figure 6. 12 _ courbe noire) correspondent globalement aux potentiels des plateaux de décharge de l'échantillon LFP-P-D cyclé en demi-cellule lithium (courbe violette) et en demi-cellule sodium (courbe rouge). Les potentiels des pics de réduction (Figure 6. 13) confirment que la première partie de la décharge de l'échantillon LFP-SR-D1 correspond à l'insertion des ions Li^+ à un potentiel autour de 3,11 V vs. Na^+/Na . La deuxième partie de la décharge correspond à l'insertion des ions Na^+ à un potentiel autour de 2,81 V vs. Na^+/Na . La charge de l'échantillon LFP-SR-D1 s'effectue cependant à des potentiels supérieurs aux potentiels de plateaux de charge de l'échantillon LFP-P-D en demi-cellule sodium ($E = 2,93$ V vs. Na^+/Na pour le premier plateau de charge) et en demi-cellule lithium ($E = 3,15$ V vs. Na^+/Na). Contrairement à l'échantillon LFP-P qui présente des plateaux de potentiel en charge et en décharge que ce soit en demi-cellule lithium ou sodium, les potentiels de charge et de décharge de l'échantillon LFP-SR-D1 en demi-cellule sodium évoluent de façon monotone.

Comme exposé précédemment avec les caractéristiques électrochimiques de l'échantillon LFP-SR-D1 en demi-cellules lithium et sodium, l'augmentation et la diminution progressive du potentiel au cours de la charge et de la décharge laissent supposer que la transition de phase s'effectue via un domaine monophasé. Lors de la décharge, les ions Li^+ peuvent s'insérer via la solution solide Li_xFePO_4 suivis des ions Na^+ via la solution solide Na_yFePO_4 . Au cours de la charge, l'augmentation continue du

potentiel sans cassure de pente suggère un mécanisme plus complexe. En effet, le plateau de charge du système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ (3,15 V vs. Na^+/Na) est quasiment confondu avec le deuxième plateau de charge du système $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$ (3,11 V vs. Na^+/Na). Ainsi, la désinsertion des cations pourrait s'effectuer en deux temps avec, tout d'abord, l'extraction des ions Na^+ à partir de 2,91 V vs. Na^+/Na , suivi de l'extraction des ions Li^+ à plus haut potentiel. Mais elle pourrait aussi s'effectuer de manière simultanée, impliquant une co-désinsertion du type $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$.

VI.4.2 Etude des mécanismes de transitions de phase par DRX operando

Pour comprendre le mécanisme de (dés)insertion des ions Li^+ et Na^+ au sein de l'échantillon LFP-SR, cet échantillon a été caractérisé par diffraction des rayons X operando au cours d'un cycle de charge/décharge. Les diffractogrammes ont été acquis environ toutes les heures à différents états de charge/décharge (Figure 6. 14). Pour obtenir un meilleur rapport "signal sur bruit", les diffractogrammes ont été additionnés par trois, impliquant probablement un léger décalage entre l'état de charge et les positions angulaires des raies de diffraction obtenues.

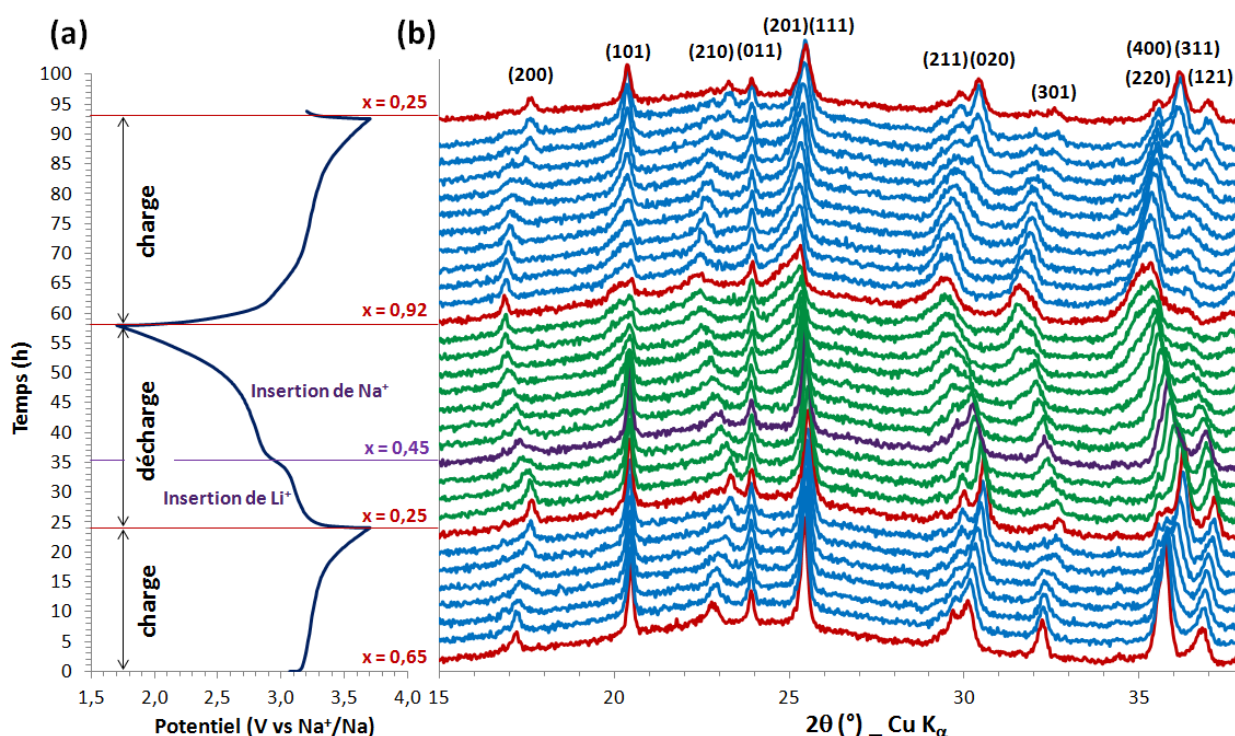


Figure 6. 14 : Caractérisations électrochimique et structurale de l'échantillon LFP-SR-D1 (délithié à 35%) en demi-cellule sodium. (a) Cycle de charge/décharge/charge effectué à C/50. (b) Diffractogrammes des rayons X operando réalisés à différents états de charge, montrant un décalage progressif des raies en fonction de l'état de charge.

Les diffractogrammes collectés indiquent qu'au cours de la charge, certaines raies de diffractions se décalent progressivement vers les grands angles 2θ ; alors qu'au cours de la décharge, elles se décalent vers les petits angles. De prime abord, il apparaît que l'extraction et l'insertion des ions Li^+ et Na^+ durant le cycle de charge/décharge induisent un décalage des pics de diffraction et s'effectuent donc par le biais d'un domaine monophasé. La fin des cycles de charge ($x = 0,25$) correspond bien au décalage maximum observé des pics de diffraction vers les grands angles, conduisant ainsi à des volumes de maille plus faibles. En fin de décharge ($x = 0,92$), le comportement inverse est obtenu. Au cours de la décharge, au point intermédiaire entre les deux plateaux de potentiel ($x = 0,45$), le diffractogramme violet représente la fin de l'insertion des ions Li^+ via la solution solide Li_xFePO_4 et le début de l'insertion des ions Na^+ via la solution solide Na_yFePO_4 .

Pour mettre en évidence le passage de la phase lithiée à la phase délithiée au cours de la première charge, seules les raies de diffraction (200), (210), (011), (211), (020) et (301) ont été représentées et comparées aux raies de composés définis FePO_4 , LiFePO_4 (Figure 6. 15).

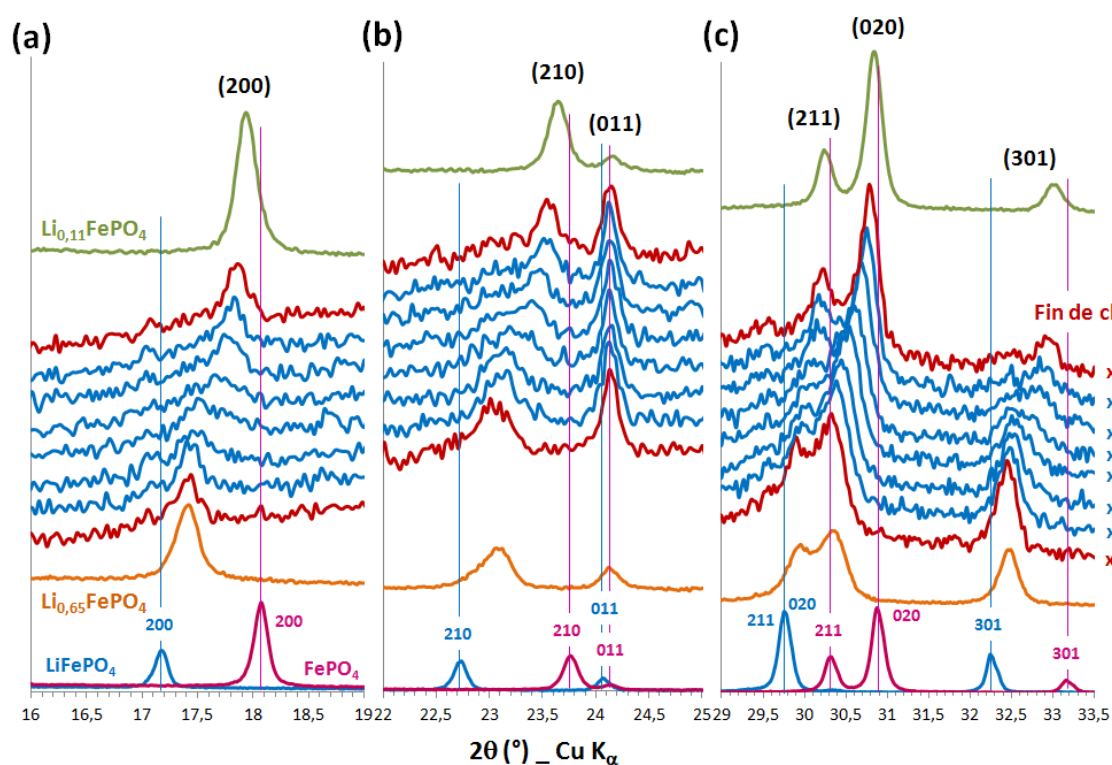


Figure 6. 15 : Diffractogrammes obtenus durant la première charge (désinsertion des ions Li^+ restant) et centrés sur : (a) la raie (200), (b) les raies (210) et (011), (c) les raies (211), (020) et (301). Les raies de diffraction des composés purs LiFePO_4 (échantillon LFP-P) et FePO_4 (échantillon LFP-P-D6) sont indiquées par des lignes verticales, ainsi que celles des échantillons LFP-SR-D1 ($\text{Li}_{0,65}\text{FePO}_4$) et LFP-SR-D2 ($\text{Li}_{0,11}\text{FePO}_4$) issus de la délithiation chimique de LFP-SR.

Le décalage progressif de la raie (200) (Figure 6. 15-a) illustre la transition entre $\text{Li}_{0,65}\text{FePO}_4$ et FePO_4 par le biais d'une solution solide, et non via un système biphasé où les pics de diffractions des deux phases LiFePO_4 et FePO_4 devraient apparaître simultanément au cours de la délithiation. On retrouve le même comportement pour la raie (210) (Figure 6. 15-b) et pour les raies (211), (020) et (301) (Figure 6. 15-c). Ces résultats confirment ainsi les hypothèses émises suite à l'étude des caractérisations électrochimiques de l'échantillon LFP-SR. Ils sont également cohérents avec les travaux de Gibot et al. [8]. La délithiation n'apparaît pas totale en fin de charge puisque les pics de diffraction ne correspondent pas tout à fait aux raies de la phase FePO_4 pure.

Par rapport à la coulométrie, la quantité d'électrons échangés est de 40%, ce qui nous amène à envisager deux cas. On peut supposer soit que l'extraction du lithium est homogène et que tous les grains du matériau actif sont connectés. Ainsi, le taux d'extraction, qui diminue de 65% à 25%, représente la proportion de lithium restant au sein de chaque grain. Ou bien, on peut également supposer que la délithiation s'effectue de façon hétérogène et qu'une partie des grains est complètement délithiée tandis que l'autre partie n'est pas active. Ainsi, 38,5 % ($= 1 - 0,4/0,65$) de la phase $\text{Li}_{0,65}\text{FePO}_4$ ne serait pas connectée au réseau. Selon cette hypothèse, les pics de diffraction de la phase $\text{Li}_{0,65}\text{FePO}_4$ resteraient visibles au cours des cycles de charge/décharge, ce qui n'est pas le cas dans cette étude. En réalité, il est possible qu'un gradient de délithiation conduisant à des proportions de lithium variables au sein des grains. La délithiation ne s'effectue donc pas, soit de manière totalement homogène, soit de manière totalement hétérogène. Cette hypothèse n'exclut pas que certains grains restent inactifs car totalement déconnectés du réseau percolant électronique.

Tout comme au cours de la première charge, certains pics de diffraction caractéristiques de la transition de phase ont été étudiés au cours de la décharge (Figure 6. 16).

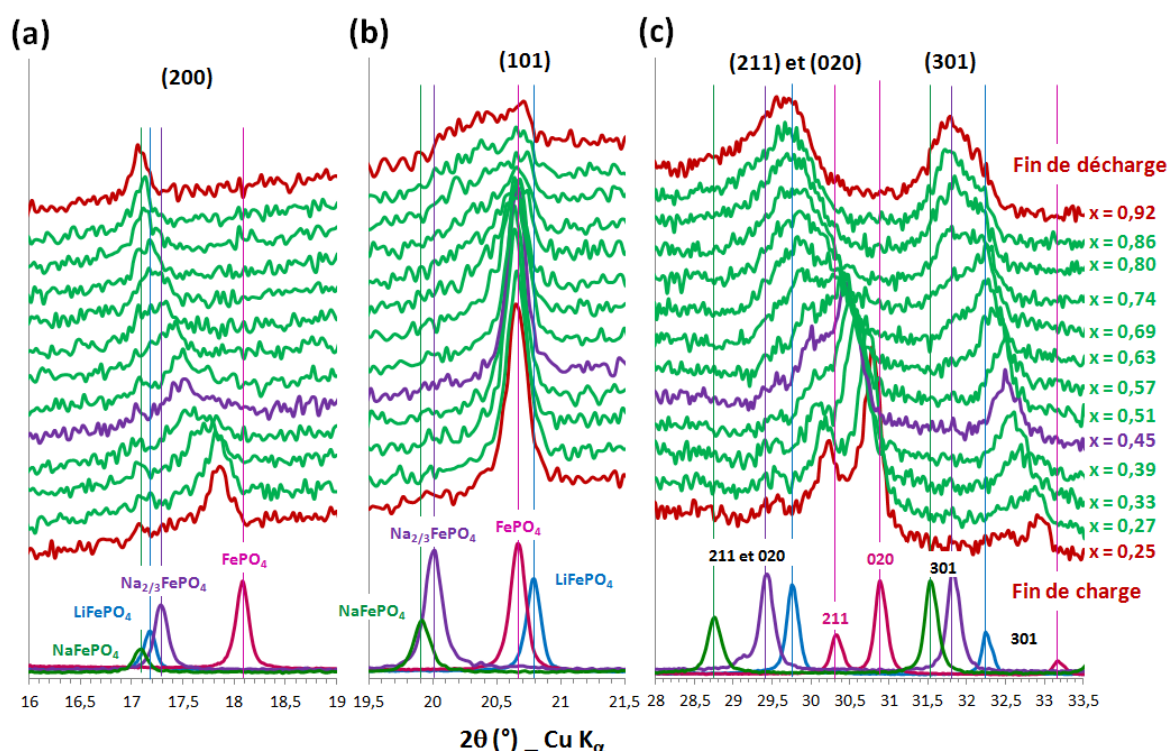


Figure 6. 16 : Diffractogrammes obtenus durant la décharge (insertion des ions Li^+ puis des ions Na^+) et centrés pour : (a) la raie (200), (b) la raie (101), (c) les raies (211), (020) et (301) qui illustrent la transition entre FePO_4 et Na_yFePO_4 . Les raies de diffractions des composés purs LiFePO_4 (échantillon LFP-P) et FePO_4 (échantillon LFP-P-D6), NaFePO_4 et $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ [25] sont indiquées par des lignes verticales.

L'insertion des ions Li^+ et Na^+ au sein de la structure olivine lors de la décharge se produit également par l'intermédiaire d'une solution solide. En effet, les raies de diffraction se décalent cette fois en sens opposé par rapport à la charge. Le double plateau de décharge suggère que l'insertion cationique s'effectue en deux temps. Tout d'abord la réinsertion des ions Li^+ se produirait via une solution solide de type Li_xFePO_4 à un potentiel autour de 3,11 V vs. Na^+/Na , suivie de l'insertion des ions Na^+ via une deuxième solution solide de type Na_yFePO_4 à un potentiel autour de 2,83 V vs. Na^+/Na . Cette transition s'effectuerait pour un taux d'insertion $x = 0,45$, d'après la courbe électrochimique de la Figure 6. 14-a. Or, en observant les différents diffractogrammes au cours de la décharge, il apparaît une variation dans le décalage des raies de diffraction et une diminution de l'intensité de certains pics, pour des taux d'insertion compris entre 0,57 et 0,74. Pour la raie (101) en particulier à partir de $x = 0,63$, il apparaît une perte importante d'intensité et un élargissement du pic en direction de la raie théorique de la phase $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$. De même pour la raie (301), qui s'élargit, se décale également vers les petits angles à partir de $x = 0,74$. Malgré le faible rapport "signal sur bruit" des diffractogrammes, ces ruptures ou changements d'évolution des raies de diffraction sont nettement visibles et seraient attribués à l'insertion des ions Na^+ . Le rayon ionique de l'ion Na^+ (1,02 Å) étant plus important que

celui de l'ion Li^+ (0,76 Å), la co-insertion de ces deux cations pourrait générer un désordre structural, voire une amorphisation d'une partie de la structure cristalline.

On peut alors imaginer deux cas illustrant l'insertion des cations Li^+ et Na^+ au sein de la structure olivine FePO_4 (Figure 6. 17). Dans le premier cas, l'insertion des ions Li^+ et des ions Na^+ peut s'effectuer de manière totalement successive et indépendante, conduisant à deux solutions solides de type Li_xFePO_4 et Na_yFePO_4 , où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$, séparées au sein d'une même cristallite (Figure 6. 17-a), ou au sein de deux cristallites (Figure 6. 17-b). Dans le deuxième cas, l'insertion des ions Li^+ et Na^+ est quasiment simultanée, conduisant à une solution solide de type $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$, où $0 \leq x+y \leq 1$ (Figure 6. 17-c).

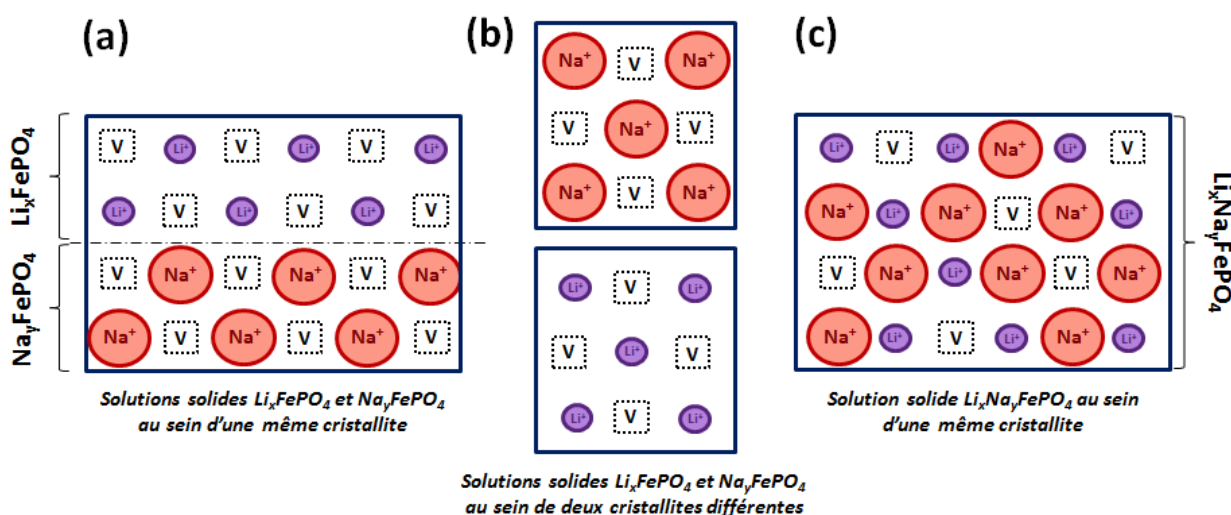


Figure 6. 17 : Représentation schématique de l'insertion des ions Na^+ et Li^+ en cours de décharge (a) se produisant via deux solutions solides distinctes Li_xFePO_4 et Na_yFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$) au sein d'une même cristallite, ou (b) au sein de deux cristallites. (c) L'insertion des ions Na^+ et Li^+ peut également s'effectuer via une seule solution solide $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ ($0 \leq x+y \leq 1$). Le symbole V représente les lacunes de Li^+ ou de Na^+ .

Les schémas de la Figure 6. 17 représentent des modèles théoriques. En réalité, il est compliqué de prédire l'arrangement des ions Li^+ , Na^+ et des lacunes cationiques. On peut imaginer que l'insertion cationique suit un modèle intermédiaire et qu'il existe des limites de solubilité plus ou moins étendues entre les solutions solides Li_xFePO_4 et Na_yFePO_4 . Dans le cas où la (dés)insertion cationique se produit via deux solutions solides bien définies de type Li_xFePO_4 et Na_yFePO_4 , on peut s'attendre à observer des pics de diffraction apparentés à chacune des solutions solides. N'observant qu'un seul pic par raie de diffraction, on a plutôt l'impression d'avoir une solution solide continue de type

$\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$. Malheureusement la qualité des diffractogrammes n'est pas assez bonne pour conclure précisément sur ce mécanisme.

Enfin, l'évolution des pics de diffraction au cours de la deuxième charge traduit la désinsertion des ions Li^+ et Na^+ (Figure 6. 18).

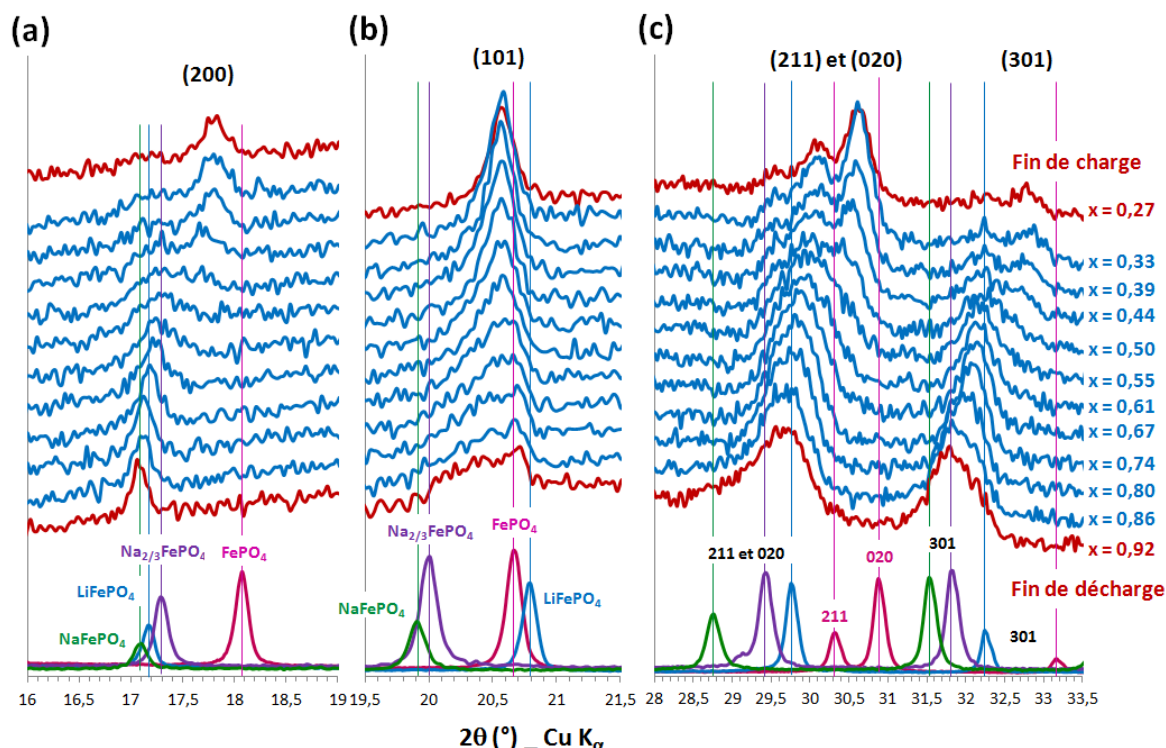


Figure 6. 18 : Diffractogrammes obtenus durant la deuxième charge (désinsertion des ions Na^+ et Li^+) et centrés pour : (a) la raie (200), (b) la raie (101), (c) les raies (211), (020) et (301) qui illustrent la transition entre Na_yFePO_4 et FePO_4 . Les raies de diffractions des composés purs LiFePO_4 (échantillon LFP-P) et FePO_4 (échantillon LFP-P-D6), NaFePO_4 et $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ [Moreau 2010] sont indiquées par des lignes verticales.

Au cours de la charge, les raies (200) (Figure 6. 18-a) et les raies (211), (020) et (301) (Figure 6. 18-c) se décalent de nouveaux vers les grands angles. Pour la raie (200), la désinsertion cationique semble s'effectuer via une solution solide, jusqu'au taux d'insertion $x = 0,44$. A partir de ce point, l'intensité du pic de diffraction semble diminuer fortement alors qu'un deuxième pic apparaît plus proche de la position angulaire de la phase FePO_4 . Un comportement semblable est observé pour la raie (301). Il est possible qu'une partie du mécanisme de désinsertion s'effectue alors par le biais d'un système biphasé. Le décalage des raies (211) et (020) semble cependant plus continu. Quant à la raie (101), sa position angulaire varie très peu, mais la base du pic se rétrécit considérablement et son intensité

augmente, témoignant du passage de la phase $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ à la phase FePO_4 . Tout comme la phase obtenue en fin de première charge, les pics de la phase FePO_4 obtenue en fin de deuxième charge ne correspondent pas tout à fait aux positions angulaires de la phase FePO_4 pure.

Il est ainsi possible que la désinsertion cationique s'effectue par le biais de deux solutions solides Li_xFePO_4 et Na_yFePO_4 mais présentant des domaines de solubilité étendus, pouvant amener par endroit, à une "co-solution solide" de type $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ comme supposé lors de la décharge. La co-insertion/désinsertion de ions Li^+ et Na^+ conduit probablement à un désordre structural. Par soucis de simplicité pour la suite de notre raisonnement, nous assimilerons les deux phases Li_xFePO_4 et Na_yFePO_4 à la phase $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$, car très peu d'éléments précis nous permettent de faire réellement la distinction entre ces systèmes.

Les diffractogrammes additionnés par trois ont été affinés selon la méthode de Le Bail (Annexe 1) à l'aide du logiciel Full Prof pour ajuster les paramètres de maille. Les intensités restant malgré tout relativement faibles, une seule phase a pu être identifiée et affinée. Le facteur de confiance χ^2 moyen sur les trente diffractogrammes est de 6,9, indiquant que la précision des affinements reste correcte mais n'est pas optimale.

Les volumes de maille issus de l'affinement des trente diffractogrammes sont représentés en fonction de l'état de charge/décharge de l'échantillon LFP-SR-D1 partiellement délithié à 35%, testé en demi-cellule sodium (Figure 6. 19).

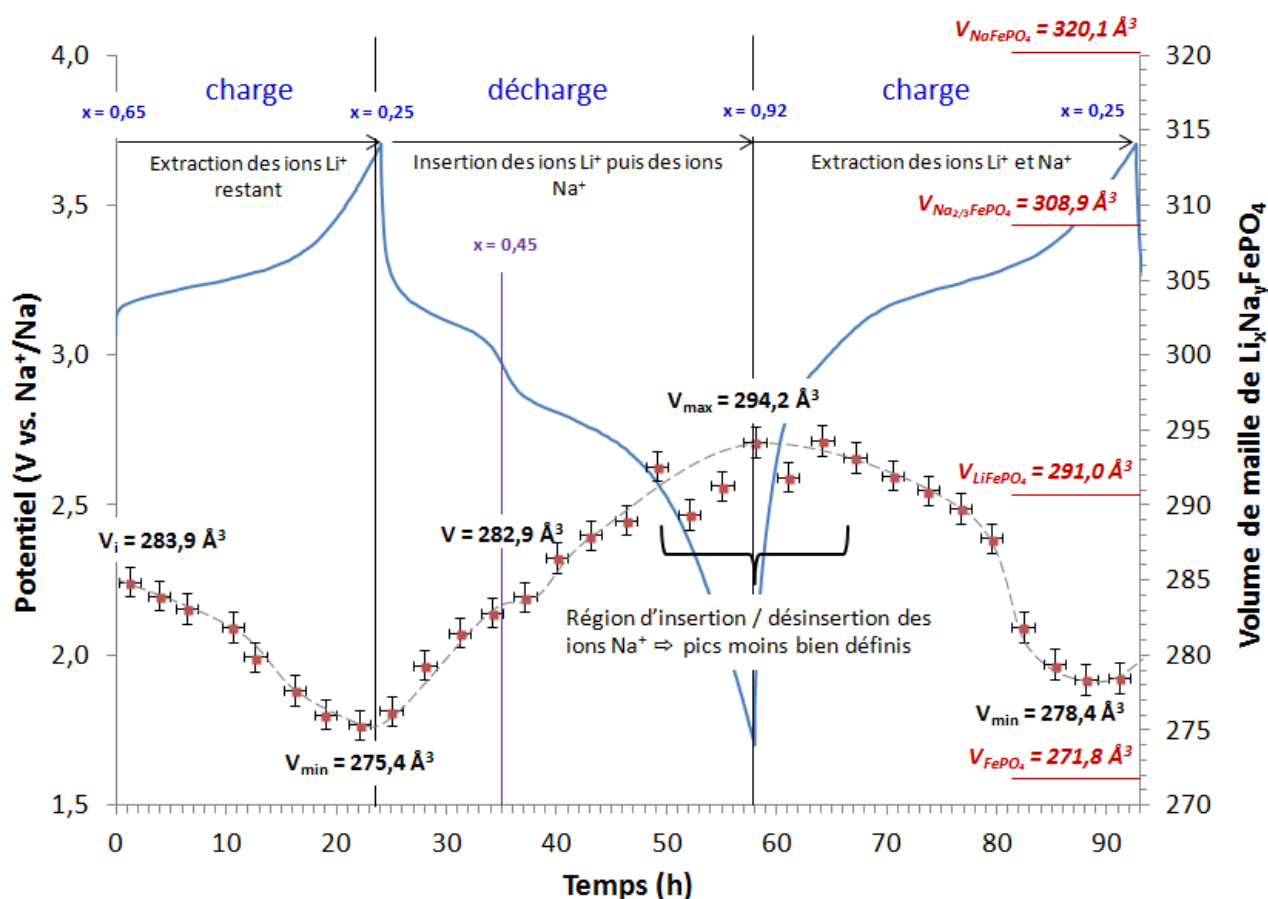


Figure 6. 19 : Evolution du volume de maille de la phase $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ en fonction de l'état de charge/décharge de l'échantillon LFP-SR-D1 testé en demi-cellule Na.

Lors de la première charge, la diminution du volume de maille global est en accord avec les observations précédentes du décalage progressif des pics. Ce résultat confirme le passage de la phase initiale $\text{Li}_{0,65}\text{FePO}_4$ à la phase pauvre en lithium via une solution solide de type Li_xFePO_4 . Comme précédemment observé, la phase obtenue en fin de charge ne correspond pas tout à fait la phase FePO_4 totalement délithiée. En effet, le volume de maille déterminé par affinement des positions angulaires des pics de diffraction est de $275,4 \text{ \AA}^3 \pm 0,1 \text{ \AA}^3$. Il est supérieur au volume de maille de la phase FePO_4 reporté dans la littérature ($V = 271,8 \text{ \AA}^3$) [28]. L'application de la loi de Végard conduit à un taux de lithium de $19\% \pm 2\%$. La courbe galvanostatique a effectivement montré que 25% de matériau est inactif (Figure 6. 11).

Au cours de la décharge, on peut deviner une légère rupture de pente sur l'augmentation du volume de maille associée au passage du premier "plateau" de potentiel au deuxième "plateau" de potentiel ($x = 0,45$). Si l'on suppose que la première partie de la décharge correspond uniquement à la réinsertion du lithium, le volume de maille global de $282,9 \text{ \AA}^3 \pm 0,1 \text{ \AA}^3$ conduit à un taux de lithium calculé par la loi de Végard de $58\% \pm 2\%$. Toutefois, d'après la courbe galvanostatique de la Figure 6. 11, le taux de lithium réinséré déterminé par la coulométrie est de 21%. Il est alors possible qu'une partie des ions

Na^+ commence déjà à s'insérer ayant pour effet de faire gonfler la maille.

Le volume de maille atteint la valeur de $294,2 \text{ \AA}^3 \pm 0,1 \text{ \AA}^3$ en fin de décharge. Cette valeur est plus élevée que le volume de maille de la phase pure LiFePO_4 ($V = 291,02 \text{ \AA}^3$ [28]), traduisant l'insertion d'une partie des ions Na^+ . Cependant, le volume de maille obtenu est très éloigné des volumes de maille des composés définis $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ ($V = 308,95 \text{ \AA}^3$ [24]) et NaFePO_4 ($V = 320,13 \text{ \AA}^3$ [24]), suggérant que la majorité des ions insérés sont des ions Li^+ . De plus, on observe une région de fluctuation importante des volumes de maille déterminés par affinement (Figure 6. 19). Cette région, situé entre $x = 0,74$ en fin de décharge et $x = 0,74$ au début de la seconde charge, correspond à l'insertion/désinsertion des ions Na^+ . En effet, lorsque ce phénomène se produit, l'intensité des pics de diffraction s'affaïsse considérablement et les pics s'élargissent (Figures 6. 16 et 6. 18). Les affinements sont très imprécis dans cette région ($7,6 < \chi^2 < 8,1$), montrant une forte approximation sur la détermination des volumes de maille.

Enfin, comme attendu, le volume de maille diminue de nouveau au cours de la seconde charge. Il diminue de manière continue de $x = 0,92$ à $x = 0,50$; puis il chute brusquement entre $x = 0,50$ et à $x = 0,44$. Cette cassure de pente importante pourrait correspondre à un mécanisme de désinsertion via un système biphasé avec des limites de solubilité très étendues entre les phases pauvres et riche en Li/Na. En effet, la Figure 6. 18 indique qu'à partir de $x = 0,44$, l'intensité de la raie (200), qui était plus proche des raies des phases LiFePO_4 , $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et NaFePO_4 , semble diminuer fortement pour donner naissance à un pic plus proche de la raie (200) correspondant à la phase FePO_4 . Le volume de maille obtenu en fin de seconde charge est alors de $278,4 \text{ \AA}^3 \pm 0,1 \text{ \AA}^3$, suggérant qu'une certaine proportion d'ions Li^+ et/ou d'ions Na^+ est toujours présente au sein de la structure olivine.

L'évolution décorrélée des paramètres de maille est également représentée en fonction de l'état de charge/décharge. Les paramètres de maille obtenus en fin de charge et de décharge sont comparés aux paramètres de maille des phases pures FePO_4 , LiFePO_4 , $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et NaFePO_4 (Figure 6. 20).

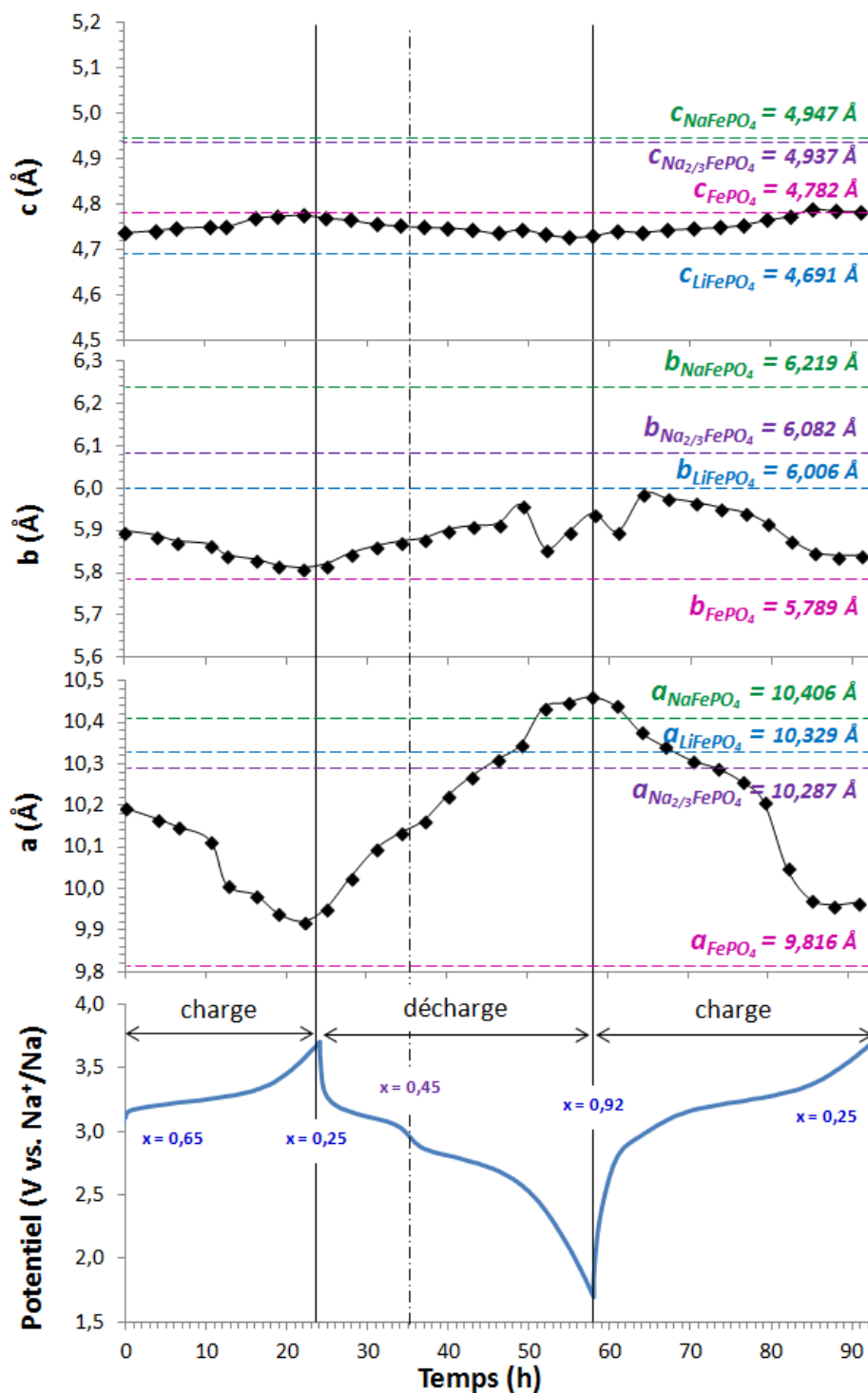


Figure 6. 20 : Evolution des paramètres de maille a , b , c de la phase $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ en fonction de l'état de charge/décharge.

Le paramètre a subit une variation proche de celle observée pour le volume de maille. En accord avec les résultats précédents, le paramètre a n'atteint pas la valeur du paramètre de la phase pure FePO_4 en fin de charge. Cependant, en fin de décharge, il devient plus élevé les valeurs des paramètres des phases LiFePO_4 , $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et NaFePO_4 . Il faut noter que les pics de diffraction de ces trois phases

sont très proches pour les raies (h 0 0). Ainsi, l'étude du paramètre **a** seul ne permet pas d'affirmer que la phase obtenue est totalement sodée en fin de décharge. Au contraire, les paramètres **b** et **c** évoluent uniquement entre les paramètres des phases pures FePO_4 et LiFePO_4 . Alors que le paramètre **b** augmente avec l'insertion cationique, le paramètre **c** diminue en accord avec la transition anisotropique de la phase FePO_4 à la phase LiFePO_4 . Ces observations laissent supposer qu'il existe une organisation particulière des ions Na^+ . Ils seraient insérés préférentiellement le long de la direction cristallographique [100]. On observe également que la région où le volume de maille fluctue lors de la (dés)insertion des ions Na^+ se reporte uniquement sur le paramètre **b**.

Du fait de la co-insertion des ions Li^+ et Na^+ , il apparaît alors difficile de déterminer le mécanisme d'insertion/désinsertion cationique et de quantifier réellement le taux d'ions Li^+ et Na^+ insérés. En effet, comme exposé précédemment (Figure 6. 17), le mécanisme de (dés)insertion cationique pourrait s'effectuer via une "co-solution solide" de type $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$, où $0 \leq x+y \leq 1$ ou via deux solutions solides de type Li_xFePO_4 et Na_yFePO_4 , où $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$ présentant des domaines de solubilité très étendus. Les diffractogrammes acquis lors de l'analyse in situ ne présentant pas des pics d'intensité suffisante pour faire des affinements de haute qualité, il s'avère difficile de conclure précisément sur ce type de mécanismes. Cependant, le décalage quasiment continu des pics de diffraction laisse penser que la transition de phase s'effectue via une solution solide globale avec une insertion majoritaire d'ions Li^+ , au vue des volumes de maille obtenus en fin de décharge. La détermination précise de cette structure nécessite alors des caractérisations structurales complémentaires (diffraction de neutrons et synchrotron) et des analyses chimiques pour doser les quantités réelles de sodium et de lithium insérées.

VI.5 Conclusions

En conclusion du Chapitre VI, les mécanismes de délithiations chimique et électrochimique de l'échantillon LFP-SR ont été déterminés à l'aide de la diffraction des rayons X ex situ et operando au cours d'un cycle de charge/décharge.

La particularité de cet échantillon, issu de la synthèse par précipitation, est qu'il n'a pas subi de traitement thermique post-synthèse. La synthèse par précipitation présente l'inconvénient de générer des défauts de structure qui peuvent être éliminés à l'aide d'un recuit, généralement effectué autour de 500°C. La présence probable de défauts structuraux, dont la nature précise n'a pas pu être déterminée par diffraction des rayons X, modifie le mécanisme de délithiation chimique de l'échantillon LFP-SR. En effet, alors que l'échantillon LFP-P, ayant subi un traitement thermique post-synthèse, se délithie chimiquement via un système biphasé, l'échantillon LFP-SR se délithie par l'intermédiaire d'une solution solide totale, dans les mêmes conditions de délithiation. Ce mécanisme a été mis en évidence par l'observation du décalage progressif des pics de diffraction ex situ réalisée sur les poudres délithiées chimiquement en 24 h et 48 h. Alors que la relaxation du matériau amène généralement à une séparation des phases LiFePO_4 et FePO_4 , la phase Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) a pu être stabilisée au cours de la délithiation chimique de l'échantillon LFP-SR à l'état d'équilibre.

Les caractérisations électrochimiques du matériau LFP-SR partiellement délithié chimique ont conduit au même mécanisme de transition de phase, que ce soit lors de la (dés)insertion des ions Li^+ ou Na^+ . La signature électrochimique illustre effectivement une transition de phase via une solution solide de type Li_xFePO_4 ou Na_yFePO_4 , avec l'observation d'une évolution continue du potentiel au cours du cyclage, comme préalablement exposé dans la littérature pour des nanomatériaux dans le cas de régimes rapide.

Les analyses structurales operando ont permis d'étudier plus en détails les mécanismes de (dé)lithiation et de (dé)sodation de la phase olivine FePO_4 au cours d'un cyclage de charge décharge à régime lent. De nouveau, un décalage progressif des pics de diffraction a mis en évidence la présence de solution solide tout au long du cycle. De par la présence d'une proportion conséquente d'ions Li^+ au sein de l'échantillon testé, on peut supposer une co-(dé)insertion des cations Na^+ et Li^+ , conduisant soit à deux solutions solides de type Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) et Na_yFePO_4 ($0 \leq y \leq 1$) avec des limites de solubilité très étendues, soit à une "co-solution solide" de type $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ ($0 \leq x+y \leq 1$). Cependant, le faible rapport signal sur bruit des diffractogrammes ne permet pas de quantifier précisément les taux de Li^+ et de Na^+ en fonction de l'état de charge, ni de conclure précisément sur le mécanisme observé. Ce type de mécanisme, qui n'a pour le moment jamais été reporté dans la littérature pour les batteries Na-ion, pourrait ouvrir alors de nouvelles perspectives.

VI.6 Références bibliographiques

- [1] Malik, R.; Zhou, F. and Ceder, G. Nat. Mater. **2011**, 10, 587.
- [2] Liu, H. et al. Science **2014**, 344(6191), 1252817.
- [3] Zhang, X. et al. Nano Lett. **2014**, 14, 2279.
- [4] Amisse, R.; Hamelet, S.; Hanzel, D. ; Courty, M. ; Dominko, R. ; Masquelier, C. J. Electrochem. Soc., **2013**, 160(9), A1446.
- [5] Amisse, R. On the role of structural defects within $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) *positive electrode* materials for Li-batteries; Université de Picardie Jules Verne, **2014**.
- [6] Delacourt, C.; Poizot, P.; Tarascon, J.-M.; Masquelier, C. Nat. Mater. **2005**, 4, 254.
- [7] Delacourt, C.; Rodríguez-Carvajal, J.; Schmitt, B.; Tarascon, J.-M.; Masquelier, C. Solid State Sci. **2005**, 7, 1506.
- [8] Gibot, P. et al., Nat. Mater. **2008**, 7, 741.
- [9] Orikasa, Y. et al. Chem. Mater. **2013**, 25, 1032.
- [10] Orikasa, Y. et al. J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 5497.
- [11] Yamada, A.; Koizumi, H.; Sonoyama, N.; Kanno, R. Electrochem. Solid-State Lett. **2005**, 8, A409.
- [12] Srinivasan, V. and Newman, J. J. Electrochem. Soc. **2004**, 151, A1517.
- [13] Srinivasan, V. and Newman, J. Electrochem. Solid-State Lett. **2006**, 9, A110.
- [14] Yamada, A. et al., Nat. Mater., **2006**, 5, 357.
- [15] Meethong, N.; Huang, H.-Y. S.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. Electrochem. Solid-State Lett. **2007**, 10, A134.
- [16] Kobayashi, G. et al. Adv. Funct. Mater. **2009**, 19, 395.
- [17] Meethong, N.; Kao, Y. H.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M., Chem. Mater. **2010**, 22, 1088.
- [18] Burch, D. and Bazant, M. Z. Nano Lett. **2009**, 9(11), 3795.
- [19] Bai, P.; Cogswell, D. A. and Bazant, M. Z. Nano Lett. **2011**, 11, 4890.
- [20] Hamelet, S. et al. J. Mater. Chem. **2009**, 19, 3979.
- [21] Hamelet, S. Synthèses et caractérisations structurales et électrochimiques de phosphates $\text{Li}_x(\text{M},\text{M}')_y\text{PO}_4$ (avec $\text{M}/\text{M}' = \text{Fe}, \text{Mn}$) pour accumulateurs à ions lithium, Université de Picardie Jules Verne, **2010**.

- [22] Hamelet, S. et al. Chem. Mater. **2011**, 23, 32-38.
- [23] Dreyer, W. et al. M. Nat. Mater. **2010**, 9, 448.
- [24] Moreau, P.; Guyomard, D.; Gaubicher, J.; Boucher, F. Chem. Mater. **2010**, 22, 4126.
- [25] Casas-Cabanas, et al. Mater. Chem. **2012**, 22, 17421.
- [26] Galceran, M. et al. Phys.Chem.Chem.Phys. **2014**, 16, 8837.
- [27] Gaubicher, J. et al. Electrochem. Commun. **2014**, 38, 104.
- [28] Andersson, A. S.; Kalska, B.; Häggström, L.; Thomas, J. O. Solid State Ionics **2000**, 130, 41.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur l'étude des mécanismes d'insertion/désinsertion chimique et électrochimique des ions Li^+ et Na^+ au sein de la structure olivine FePO_4 en fonction de la morphologie des matériaux étudiés. En effet, malgré un nombre impressionnant d'articles à ce sujet, les mécanismes d'insertion des ions Li^+ suscitent encore beaucoup de débats. Les mécanismes d'insertion des ions Na^+ , quant à eux, commencent tout juste à être explorés. Ainsi, l'objectif de ce travail de thèse a été d'effectuer une étude parallèle des mécanismes d'insertion des matériaux LiFePO_4 et NaFePO_4 et de les comparer à ceux présentés dans la littérature.

Dans un premier temps, des poudres de LiFePO_4 ont été synthétisées par deux méthodes dites de "chimie douce" (précipitation et hydrothermale) conduisant à des particules nanométriques ($100 \text{ nm} < d < 700 \text{ nm}$) de morphologies différentes. L'échantillon LFP-H2 synthétisé par voie hydrothermale est constitué d'une bi-population d'environ 25% en nombre de plaquettes et 75% de "bâtonnets" de plus petite taille. L'échantillon LFP-P est constitué de particules sphéroïdales, dont la particularité est d'être partiellement frittées. Ces échantillons ont par la suite été délithiés chimiquement avec différentes conditions d'oxydation. Leur étude structurale et microstructurale par l'utilisation de la DRX et de la microscopie électronique HR-STEM couplée à la spectroscopie EELS a permis d'identifier la phase lithiée au cœur des particules et la phase délithiée en surface. L'existence de faibles domaines de solution solide $\text{Li}_{1-\alpha}\text{FePO}_4$ ($0 < \alpha < 0,087$) et $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ ($0 < \beta < 0,095$) a également été mise en évidence. Ainsi, le mécanisme de délithiation chimique de ces échantillons suit un modèle "Shrinking Core" en accord avec l'approche théorique de Srinivasan et Newman. La microscopie électronique a permis d'élucider la différence spectaculaire entre les cinétiques de délithiation des deux échantillons, malgré des tailles de particules quasi-identiques. La présence de joints de grains au sein de l'échantillon LFP-P entrave fortement sa vitesse de délithiation. Ils peuvent conduire à un mécanisme de délithiation différent de celui de l'échantillon LFP-H2, malgré une répartition des phases identique au sein des particules après relaxation. Ce type de mécanisme n'a pas encore été observé expérimentalement dans la littérature, démontrant clairement que le passage de la phase lithiée à la phase délithiée dépend de la morphologie des particules et des conditions de délithiation. Alors que la délithiation électrochimique

met en jeu des effets collectifs permettant une connexion interparticulaire, la délithiation chimique s'apparente à un état de "particule isolée" où les deux phases extrêmes se retrouvent forcément au sein d'une même particule. En outre, le modèle récent de Malik et al. remet en question les mécanismes de (dé)lithiation via un système biphasé, incompatible avec la cyclabilité remarquable de LiFePO_4 en particulier pour des régimes élevés. Cependant, les observations réalisées à l'état d'équilibre après relaxation de nos matériaux ne permettent pas de rendre compte d'un tel mécanisme dynamique. Ainsi, il est essentiel de préciser que le mécanisme de délithiation de type "Shrinking Core" obtenu pour les échantillons LFP-P et LFP-H2, a été observé dans des conditions de "particule isolée" pour un état relaxé à l'équilibre.

Le deuxième axe de cette étude a été orienté sur l'insertion électrochimique réversible des ions Li^+ et Na^+ . En combinant notamment les caractérisations électrochimiques aux analyses structurales in situ, les mécanismes d'insertion cationiques ont pu être déterminés au cours du cyclage.

Tout d'abord, les caractérisations électrochimiques du matériau LFP-P avant et après délithiation chimique ont confirmé l'impact des joints de grains et l'effet de la désagglomération de la poudre, qui permet d'obtenir de meilleures performances électrochimiques. Concernant l'intercalation des ions Na^+ de manière électrochimique, les résultats obtenus sont cohérents avec la littérature. Nous avons observé deux plateaux de potentiel en charge de rapport de longueur $\frac{1}{3} - \frac{2}{3}$, qui confirment la présence de la phase intermédiaire $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$. L'écart entre ces deux plateaux de potentiel s'est avéré constant quelques soient les conditions de cyclage, et montrerait que la transition entre les systèmes $\text{NaFePO}_4/\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ et $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$ dépend uniquement des conditions thermodynamiques. De plus, l'étude d'un matériau LiFePO_4 industriel testé en configuration sodium sans délithiation chimique préalable, a montré que la co-insertion des ions Li^+ et Na^+ n'entrave pas les performances électrochimiques de la structure olivine FePO_4 . Ce résultat est prometteur et offre des perspectives intéressantes sur l'étude de la co-insertion cationique au sein d'un matériau optimisé.

Enfin, l'étude d'un autre échantillon synthétisé par précipitation mais n'ayant pas subi de traitements thermiques post-synthèses (LFP-SR) a mis en évidence un autre mécanisme de (dés)insertion des ions Li^+/Na^+ . Au contraire des échantillons LFP-P et LFP-H2, la transformation de la phase LiFePO_4 en phase FePO_4 au sein de l'échantillon LFP-SR lors de la délithiation chimique s'effectue via une solution solide Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$), observée même à l'état relaxé. Le mécanisme de (dés)insertion électrochimique s'avère cohérent avec le mécanisme de délithiation chimique pour cet échantillon, c'est-à-dire via une solution solide, que ce soit pour la (dés)insertion des ions Li^+ ou Na^+ . Ce phénomène, observé uniquement dans le cas de l'échantillon LFP-SR, s'expliquerait par la présence de défauts structuraux. Ce mécanisme n'a pour le moment jamais été reporté dans des conditions de "particule isolée" pour un état relaxé à l'équilibre. La DRX in situ au cours d'un cycle de charge/décharge a permis de suivre l'évolution structurale lors de la désinsertion des ions Li^+ suivie de

l'insertion des ions Na^+ , s'effectuant dans les deux cas via des solutions solides de type Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) et Na_yFePO_4 ($0 \leq y \leq 1$). En réalité, il est fort probable que la co-(dé)insertion des cations Na^+ et Li^+ conduise soit à deux solutions solides de type Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) et Na_yFePO_4 ($0 \leq y \leq 1$) avec des limites de solubilité très étendues, soit à une "co-solution solide" de type $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ ($0 \leq x+y \leq 1$). Ces travaux présentent ainsi des résultats préliminaires à une étude complète portant sur l'insertion des ions Na^+ via un mécanisme de solution solide. Des perspectives intéressantes peuvent être envisagées, telles que la synthèse de matériaux permettant de stabiliser la solution solide, et comportant un enrobage de carbone, afin d'optimiser les performances électrochimiques de la phase NaFePO_4 pour du cyclage de puissance. D'un point de vue plus fondamentale, les caractérisations structurales et électrochimiques complètes des phases Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$), Na_yFePO_4 ($0 \leq y \leq 1$) et $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ ($0 \leq x+y \leq 1$) par analyses chimiques, spectroscopie Mössbauer, microscopie électronique à haute résolution (HR-STEM), diffractions de neutrons, synchrotron, etc. réalisées in situ dans différentes conditions de cyclage, apporterait un complément de compréhension important pour une analyse complète et détaillée des mécanismes d'insertion/désinsertion cationique (Li, Na) au sein de la structure olivine FePO_4 .

ANNEXES

ANNEXES	253
1. AFFINEMENTS DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION PAR LA METHODE DE LE BAIL ET LA METHODE RIETVELD	255
2. POSITIONS ATOMIQUES ET PARAMETRES DE PROFIL DES ECHANTILLONS DE LiFePO_4	259
3. TECHNIQUES DE MICROSCOPIES ELECTRONIQUES HAUTE RESOLUTION	267
4. QUANTIFICATION DU TAUX DE LITHIUM PAR LA MICROSONDE NUCLEAIRE	270
5. MISE EN FORME D'ELECTRODES COMPOSITES ET MONTAGE DE CELLULES ELECTROCHIMIQUES	274
6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	278

1. Affinements des diagrammes de diffraction par la méthode de Le Bail et la méthode Rietveld

Le logiciel Full Prof développé par Juan Rodriguez-Carvajal [1] a été utilisé pour réaliser l'affinement de profil et de structure des diffractogrammes obtenus. Tout d'abord, l'affinement de profil avec contrainte de maille (APCM) a été réalisé en exploitant la méthode de Le Bail [2]. La fonction Pseudo-Voigt a été utilisée pour affiner uniquement les positions angulaires, permettant de déterminer les paramètres de maille (a, b, c) et le profil des raies. La fonction Pseudo-Voigt (Npr = 5) décrit le profil de raies obtenues par la somme pondérée d'une fonction de type Lorentzienne et d'une fonction de type Gaussienne. Cette fonction est décrite par l'équation (2) :

$$\Omega(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H_L) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H_G) \quad (2)$$

où le facteur de forme η définit la forme des pics entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$).

Les fonctions L et G dépendent de 2θ et des fonctions H_G et H_L décrites par les équations (3) et (4) :

$$H_G = [U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W]^{1/2} \quad (3)$$

$$H_L = X \cdot \tan\theta + Y / \cos\theta \quad (4)$$

H représente la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Si le profil des pics est purement gaussien, $H = H_G$; s'il est purement Lorentzien, $H = H_L$. La composante gaussienne H_G présente une variation de type Caglioti simplifiée [3] (U, V, W sont les coefficients de Caglioti) et la composante lorentzienne H_L dépend des paramètres X et Y. Ainsi, les paramètres de maille (a, b, c), les paramètres de profil (W, V, U, η =Shape, X), le bruit de fond (Background) ainsi que les asymétries 1 et 2 sont affinés dans cet ordre.

NB sur la détermination des barres d'erreur : Si l'on considère que l'écart-type calculé par le logiciel Full Prof multiplié par 1,96 correspond à l'erreur sur la détermination des paramètres de maille,

celle-ci serait très faible, de l'ordre de $0,02 \text{ \AA}^3$. Il est donc préférable de surestimer cette incertitude pour obtenir une barre d'erreur réaliste.

Par un jeu d'itérations successives, un diffractogramme calculé est obtenu et doit coïncider au mieux avec le diffractogramme expérimental. La qualité d'un affinement est appréciée en faisant la différence entre le diagramme issu du modèle et celui de l'acquisition expérimentale. Plusieurs facteurs de confiance sont calculés pour rendre compte de la qualité de l'affinement. Ces facteurs sont désignés par R_{Bragg} , R_p , R_{wp} et R_{exp} (en %) et χ^2 :

- le facteur R_{Bragg} rend compte de la qualité du modèle structural pour chaque phase ϕ indépendamment du profil des raies. Il est défini selon la formule suivante :

$$R_{\text{Bragg}} = \sum_k (I_{\text{kobs}} - I_{\text{kcalc}}) / \sum_i (I_{\text{kobs}})$$
 où I_{kobs} représente l'intensité intégrée observée à la $k^{\text{ème}}$ réflexion, et I_{kcalc} l'intensité calculée correspondante.

- les facteurs de profil R_p et R_{wp} caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois de la forme et des intensités des raies de diffraction ainsi que du bruit de fond :

$$R_p = \sum_i (y_{\text{iobs}} - y_{\text{icalc}}) / \sum_i (y_{\text{iobs}})$$

$$R_{\text{wp}} = (\sum_i w_i (y_{\text{iobs}} - y_{\text{icalc}})^2 / \sum_i w_i (y_{\text{iobs}})^2)$$
 où y_{iobs} et y_{icalc} représentent l'intensité individuelle observée et l'intensité individuelle calculée à chaque pas i du profil. w_i désigne le poids associé à l'intensité mesurée.

- le facteur minimum attendu (en tenant compte de la statistique du diagramme expérimental) :

$$R_{\text{exp}} = ((N - P + C) / \sum_i w_i (y_{\text{iobs}})^2)^{1/2}$$
 où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

A partir de ces deux derniers facteurs (R_{wp} et R_{exp}), il est possible de calculer un paramètre statistique, dénommé χ^2 qui tend vers l'unité lorsque le modèle correspond parfaitement aux données expérimentales : $\chi^2 = (R_{\text{wp}} / R_{\text{exp}})^2$.

Les positions atomiques représentatives de la structure ont ensuite été affinées grâce à la méthode Rietveld [4,5], consistant en l'ajustement des intensités des raies. Les paramètres de maille (a , b , c) et de profil (U , V , W , η , X) déterminés précédemment par la méthode de Le Bail sont fixés lors de l'affinement de structure mais sont pris en compte. Seules les positions (x , y , z) des atomes de fer, phosphore, oxygène et lithium sont affinées, ainsi que les facteurs de déplacement isotrope B_{iso} (ou d'agitation thermique). Le taux d'occupation du lithium et le taux d'occupation du fer en site de lithium ont été affinés pour mettre en évidence d'éventuels défauts d'antisite entre les atomes de fer et de

lithium.

Les longueurs des domaines de cohérence (assimilées à la taille des cristallites) et les microcontraintes ont également été déterminées à partir de la largeur intégrale à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) des pics de diffraction dont l'élargissement provient essentiellement de l'effet de taille des cristallites et de l'effet de distorsion ou de microdéformations.

Williamson et Hall [6] ont élaboré en 1953 la méthode qui porte leur nom pour déterminer la contribution de ces deux effets selon les équations (5) et (6).

$$\beta_L = 2. \Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos\theta} \quad (5)$$

$$\beta_e = 2. \Delta(2\theta) = 4. \varepsilon. \tan\theta \quad (6)$$

L'équation (5) représente la formule de Scherrer [7], où β_L représente l'élargissement dû à l'effet de taille des cristallites (contribution Lorentzienne). Cette formule est applicable uniquement quand les cristaux étudiés ne subissent aucune contrainte et ne comportent aucun défaut structural. L'équation (6) représente l'élargissement dû à l'effet de microcontraintes β_e (contribution Gaussienne).

En combinant ces deux équations, les deux effets d'élargissement de la largeur intégrale à mi-hauteur peuvent être décorrélés en traçant la droite de Williamson-Hall selon l'équation (7) :

$$\beta_{tot} \cos\theta = 4. \varepsilon. \sin\theta + \frac{K\lambda}{L} \quad (7)$$

où β_{tot} est l'élargissement total correspondant à la largeur intégrale à mi-hauteur ; ε est le paramètre de distorsion décrivant les fluctuations de la distance inter-réticulaire d ; K est une constante sans dimension généralement voisine de l'unité (elle peut varier entre 0,89 et 1,39 radian) ; L représente la taille apparente du domaine de diffraction cohérente assimilable à la taille des cristallites et λ est la longueur d'onde de la radiation CuK_α . Les valeurs recherchées ε et K sont déduites respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\beta \cdot \cos\theta = f(\sin\theta)$.

La fonction Thomson-Cox-Hasting de profil pseudo-Voigt [8] du logiciel Full Prof (Npr = 7) permet d'accéder à la taille des cristallites et aux microcontraintes. Pour cela, il est nécessaire de tenir compte

de la fonction instrumentale décrite par la variation de type Caglioti (Equation 2) dont les paramètres U , V , W sont déterminés grâce à un matériau de référence : le silicium polycristallin (SG. Fd-3m ; $a = 5.4313(1) \text{ \AA}$). A partir de l'affinement de profile précédemment réalisé sur les positions angulaires des pics de diffraction, les paramètres U et X sont affinés pour obtenir la contribution Gaussienne et déterminer les microcontraintes. Les paramètres Y et I_G sont affinés pour obtenir la contribution Lorentzienne et déterminer les tailles de cristallites.

2. Positions atomiques et paramètres de profil des échantillons de LiFePO_4

a) Echantillon LFP-P (précipitation)

phase LiFePO_4

Space group : Pnma

$V = 290.66(1)$

$a = 10.322(1) \text{ \AA}$

$b = 6.002(1) \text{ \AA}$

$c = 4.693(1) \text{ \AA}$

	Site	Wyckoff positions			$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Occupancy
Fe	4c	0.28220(8)	$\frac{1}{4}$	0.9730(3)	1.80(3)	0.984(1)
Li	4c	0.28220(8)	$\frac{1}{4}$	0.9730(3)	1.80(3)	0.016(1)
P	4c	0.0951(2)	$\frac{1}{4}$	0.4187(4)	2.36(5)	1
O	4c	0.0951(5)	$\frac{1}{4}$	0.7395(8)	1.5(1)	1
O	4c	0.4541(5)	$\frac{1}{4}$	0.2077(8)	1.9(1)	1
O	8d	0.1630(3)	0.0493(5)	0.2832(5)	1.92(8)	2
Li	4a	0	0	0	3.0(4)	0.984(1)
Fe	4a	0	0	0	3.0(4)	0.016(1)

Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	$15^\circ \leq 2\theta \leq 112^\circ$
Step	0.017°
Displacement sample holder (2 θ)	0.0472(1)°
Number of fitted parameters	26

Profil parameters

Pseudo Voigt function	$U = 0.024(1)$
	$V = -0.024(1)$
	$W = 0.015(1)$
	$\eta = 0.58(2)$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 7.9 \% ; R_{\text{Bragg}} = 5.2 \%$$

b) Echantillon LFP-H2 (hydrothermale)phase LiFePO_4 **Space group : Pnma****V = 290.64(1)****a = 10.322(1) Å****b = 6.001(1) Å****c = 4.692(1) Å**

	Site	Wyckoff positions			$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Occupancy
Fe	4c	0.28212(7)	$\frac{1}{4}$	0.9728(2)	1.45(2)	0.984(1)
Li	4c	0.28212(7)	$\frac{1}{4}$	0.9728(2)	1.45(2)	0.016(1)
P	4c	0.0955(2)	$\frac{1}{4}$	0.4198(4)	1.96(4)	1
O	4c	0.0925(4)	$\frac{1}{4}$	0.7408(7)	1.5(1)	1
O	4c	0.4548(4)	$\frac{1}{4}$	0.2079(7)	1.6(1)	1
O	8d	0.1621(3)	0.04918(43)	0.2830(4)	1.27(6)	2
Li	4a	0	0	0	1.2(2)	0.984(1)
Fe	4a	0	0	0	1.2(2)	0.016(1)

Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	$15^\circ \leq 2\theta \leq 112^\circ$
Step	0.017°
Displacement sample holder (2θ)	$-0.0161(1)^\circ$
Number of fitted parameters	26

Profil parameters

Pseudo Voigt function	U = 0.056(1)
	V = -0.003(1)
	W = 0.012(1)
	$\eta = 0.47(1)$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 7.1 \% ; R_{\text{Bragg}} = 4.3 \%$$

c) Echantillon LFP-H3 (hydrothermale)phase LiFePO_4 **Space group : Pnma****V = 292.73(1)****a = 10.353(1) Å****b = 6.009(1) Å****c = 4.706(1) Å**

	Site	Wyckoff positions			B_{iso} (Å ²)	Occupancy
Fe	4c	0.2829(1)	$\frac{1}{4}$	0.9766(3)	1.19(3)	0.940(1)
Li	4c	0.2829(1)	$\frac{1}{4}$	0.9766(3)	1.19(3)	0.060(1)
P	4c	0.0960(2)	$\frac{1}{4}$	0.4225(5)	3.09(7)	1
O	4c	0.0989(6)	$\frac{1}{4}$	0.738(1)	1.2(1)	1
O	4c	0.4534(7)	$\frac{1}{4}$	0.229(1)	4.4(2)	1
O	8d	0.1640(4)	0.0464(6)	0.2876(6)	2.5(1)	2
Li	4a	0	0	0	1.4(2)	0.940(1)
Fe	4a	0	0	0	1.4(2)	0.060(1)

Conditions of the run

Temperature

300 K

Angular range

 $15^\circ \leq 2\theta \leq 112^\circ$

Step

0.017°

Displacement sample holder (2 θ)

-0.0170(1)°

Number of fitted parameters

26

Profil parameters

Pseudo Voigt function

U = 0.139(1)

V = -0.016(1)

W = 0.009(1)

 $\eta = 0.52(2)$ **Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution**

$$R_{\text{wp}} = 8.7 \% ; R_{\text{Bragg}} = 9.3 \%$$

d) Echantillon LFP-P-D1 (précipitation + 24h de délithiation chimique)phases $\text{LiFePO}_4 + \text{FePO}_4$ (80 : 20) **LiFePO_4** **Space group : Pnma** **$V = 289.88(3)$** **$a = 10.308(1) \text{ \AA}$** **$b = 5.985(1) \text{ \AA}$** **$c = 4.699(1) \text{ \AA}$**

	Site	Wyckoff positions			$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Occupancy
Fe	4c	0.2821(2)	$\frac{1}{4}$	0.9720(6)	1.72(6)	1
P	4c	0.0958(4)	$\frac{1}{4}$	0.4110(9)	1.9(1)	1
O	4c	0.101(1)	$\frac{1}{4}$	0.734(2)	3.8(3)	1
O	4c	0.4603(9)	$\frac{1}{4}$	0.217(1)	0.2(2)	1
O	8d	0.1585(6)	0.0384(9)	0.2780(9)	1.0(1)	2
Li	4a	0	0	0	-1.5(3)	1

Conditions of the run

Temperature

300 K

Angular range

 $15^\circ \leq 2\theta \leq 112^\circ$

Step

0.017°

Displacement sample holder (2θ)

-0.0170(1)°

Number of fitted parameters

36

Profil parameters

Pseudo Voigt function

 $U = 0.103(5)$ $V = -0.056(2)$ $W = 0.003(3)$ $\eta = 0.88(3)$ **Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution** $R_{\text{wp}} = 10.3 \% ; R_{\text{Bragg}} = 7.5 \%$

FePO₄**Space group : Pnma****V = 273.57(2)****a = 9.862(1) Å****b = 5.812(1) Å****c = 4.773(1) Å**

	Site	Wyckoff positions			B _{iso} (Å ²)	Occupancy
Fe	4c	0.2743(7)	¼	0.948(1)	2.3(2)	1
P	4c	0.0981(1)	¼	0.404(3)	1.3(3)	1
O	4c	0.135(2)	¼	0.708(5)	0.1(6)	1
O	4c	0.440(3)	¼	0.175(5)	2.9(7)	1
O	8d	0.146(2)	0.032(3)	0.261(3)	3.0(4)	2

Conditions of the run

Temperature

300 K

Angular range

15° ≤ 2θ ≤ 112°

Step

0.017°

Displacement sample holder (2θ)

-0.0170(1)°

Number of fitted parameters

36

Profil parameters

Pseudo Voigt function

U = -0.06(2)

V = 0.19(1)

W = 0.023(1)

η = 0.95(2)

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contributionR_{wp} = 10.3 % ; R_{Bragg} = 10.2 %

e) **Echantillon LFP-P-D2 (précipitation + 48 h de délithiation chimique)**phases $\text{LiFePO}_4 + \text{FePO}_4$ (40 : 60) **LiFePO_4** **Space group : Pnma****V = 290.41(3)****a = 10.3112(1) Å****b = 5.994(1) Å****c = 4.699(1) Å**

	Site	Wyckoff positions			$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Occupancy
Fe	4c	0.2809(1)	$\frac{1}{4}$	0.975(1)	3.1(1)	1
P	4c	0.0981(8)	$\frac{1}{4}$	0.396(2)	3.6(2)	1
O	4c	0.096(2)	$\frac{1}{4}$	0.756(4)	7.0(6)	1
O	4c	0.459(2)	$\frac{1}{4}$	0.264(3)	0.9(4)	1
O	8d	0.162(1)	0.050(2)	0.262(2)	1.0(3)	2
Li	4a	0	0	0	0.2(8)	1

Conditions of the run

Temperature

300 K

Angular range

 $15^\circ \leq 2\theta \leq 112^\circ$

Step

0.017°

Displacement sample holder (2 θ)

-0.0170(1)°

Number of fitted parameters

36

Profil parameters

Pseudo Voigt function

U = 0.31(4)

V = -0.07(2)

W = 0.032(3)

 $\eta = 1.23(4)$ **Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution**

$$R_{\text{wp}} = 5.7 \% ; R_{\text{Bragg}} = 8.0 \%$$

FePO₄**Space group : Pnma****V = 273.09(2)****a = 9.851(1) Å****b = 5.806(1) Å****c = 4.755(1) Å**

	Site	Wyckoff positions			B _{iso} (Å ²)	Occupancy
Fe	4c	0.2744(3)	¼	0.9500(5)	1.79(7)	1
P	4c	0.0912(4)	¼	0.408(1)	1.9(1)	1
O	4c	0.1198(8)	¼	0.708(2)	0.5(2)	1
O	4c	0.443(1)	¼	0.165(2)	1.6(2)	1
O	8d	0.1607(7)	0.036(1)	0.265(1)	2.4(2)	2

Conditions of the run

Temperature

300 K

Angular range

 $15^\circ \leq 2\theta \leq 112^\circ$

Step

0.017°

Displacement sample holder (2 θ)

-0.0170(1)°

Number of fitted parameters

36

Profil parameters

Pseudo Voigt function

U = -0.14(2)

V = 0.28(1)

W = -0.003(1)

 $\eta = 0.56(2)$ **Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution** $R_{wp} = 5.7\%$; $R_{Bragg} = 9.0\%$

e) Echantillon LFP-P-D3 (précipitation + 96 h de délithiation chimique)**Space group : Pnma****V = 272.16(1)****a = 9.8304(3) Å****b = 5.7955(2) Å****c = 4.7770(1) Å**

	Site	Wyckoff positions			B _{iso} (Å ²)	Occupancy
Fe	4c	0.2749(1)	¼	0.9508(2)	0.80(3)	1
P	4c	0.0932(2)	¼	0.3990(4)	0.87(5)	1
O	4c	0.1179(4)	¼	0.7117(8)	0.1(1)	1
O	4c	0.4415(4)	¼	0.1699(7)	0.3(1)	1
O	8d	0.1648(3)	0.0434(5)	0.2482(5)	0.36(7)	2

Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	15° ≤ 2θ ≤ 112°
Step	0.017°
Displacement sample holder (2θ)	-0.0170(1)°
Number of fitted parameters	25

Profil parameters

Pseudo Voigt function	U = 0.24(1)
	V = -0.018(8)
	W = 0.016(1)
	η = 0.64(2)

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{wp} = 7.9 \% ; R_{Bragg} = 5.5 \%$$

3. Techniques de microscopies électroniques haute résolution

Les techniques de microscopies électroniques haute résolution ont été utilisées en collaboration avec le Dr. Adrien Boulineau sur la plateforme de nanocaractérisations de Minatec, au sein du CEA Grenoble.

Microscopie électronique en transmission et diffraction des électrons

Le principe de la microscopie électronique en transmission (TEM pour Transmission Electronic Microscopy) est basé sur l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et la matière. Les électrons transmis au travers de l'échantillon étudié permettent d'obtenir une image haute résolution ou un cliché de diffraction selon que le plan image ou le plan focal de la lentille objectif soit projeté sur l'écran.

Les analyses par diffraction électronique des échantillons de LiFePO_4 ou de FePO_4 ont été effectuées avec un microscope 2010 FEF (JEOL). La tension d'accélération du faisceau d'électrons a été fixée à 200 keV. Les conditions usuelles pour obtenir les clichés de diffraction sont un diaphragme condenseur de 10 μm , un angle de convergence de 0,6 mrad, une longueur de caméra de 60 cm et une taille de sonde (diamètre) de 2,6 nm (largeur à mi-hauteur). La plupart des cartographies dont la taille est de 1 μm x 1 μm ont été acquises avec un pas de 10 nm entre chaque pointé. Les clichés de diffraction expérimentaux ont été comparés avec les clichés simulés grâce au logiciel de traitement des données ASTAR (société NanoMEGAS), permettant d'indexer les phases LiFePO_4 et FePO_4 .

Spectroscopie de perte d'énergie des électrons

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy) couplée à la microscopie électronique à balayage et en transmission (STEM pour Scanning Transmission Electronic Microscopy) a permis d'obtenir des cartographies de distribution chimique des phases LiFePO_4 et FePO_4 . L'EELS est basée sur l'étude des pertes d'énergie des électrons incidents ayant subi une diffusion inélastique avec les atomes constituant le matériau étudié. On considère généralement deux zones du spectre de perte d'énergie correspondant à des processus différents : les pertes faibles pour les énergies comprises entre 0-50 eV et les pertes de cœur pour des énergies supérieures à 50 eV. Il existe plusieurs phénomènes qui sont à l'origine des pertes faibles : les pertes issues des transitions inter/intrabandes, les plasmons de surface, les plasmons de volume et les pertes multiples issues des plasmons de volume. Le signal résultant renseigne à la fois sur la chimie, la

structure et les propriétés diélectriques de l'échantillon.

Les pertes de cœur correspondent à une gamme énergétique supérieure à 50 eV. Ces pertes ne concernent plus les électrons de la bande de valence mais les électrons de cœur. Le faisceau incident d'électrons est assez énergétique pour transmettre une énergie suffisante pour arracher un électron de cœur : on parlera alors d'ionisation. Cet électron de cœur est transmis vers un état libre au-dessus du niveau de Fermi. Comme les niveaux d'énergie de chaque électron de cœur sont quantifiés et correspondent à des énergies connues, la mesure de l'énergie cédée par le faisceau incident caractérisera cet élément. La spectroscopie mesure ainsi cette perte d'énergie et est employée pour identifier les éléments présents.

Le couplage STEM-EELS est associé au balayage d'une sonde électronique de petite dimension (0,1 à 1 nm) sur l'échantillon. Le faisceau transmis rentre dans le spectromètre et pour chaque point/pixel un spectre est donc acquis. En mode STEM, la sonde électronique n'est plus parallèle mais focalisée sur l'échantillon. La résolution spatiale est alors directement liée à la taille de la sonde. Un système de déflectrices permet de balayer cette sonde sur une zone définie de l'échantillon et d'acquérir en chaque point simultanément, un ou plusieurs signaux intégrés sur un détecteur. Ainsi une image pixel par pixel est formée. Avec l'acquisition couplée par un spectromètre de perte d'énergie, l'intégralité des électrons entrant dans le spectromètre est dispersée en énergie par un prisme magnétique. Dans le plan résultant de dispersion en énergie du spectromètre, un spectre sera obtenu et projeté ensuite sur le détecteur (caméra CCD). Ainsi en mode STEM, pour chaque position de la sonde, le faisceau transmis est analysé et le spectre total de perte d'énergie des électrons est obtenu. Le choix du diaphragme d'entrée du spectromètre et de la longueur de caméra permet de fixer l'angle de collection des électrons qui rentrent dans le spectromètre. La Figure A. 1 illustre le principe du couplage STEM-EELS où la sonde électronique est focalisée et chaque "pointé" de l'image correspond à une acquisition d'un spectre formant au final un "data cube" de données (X,Y, ΔE).

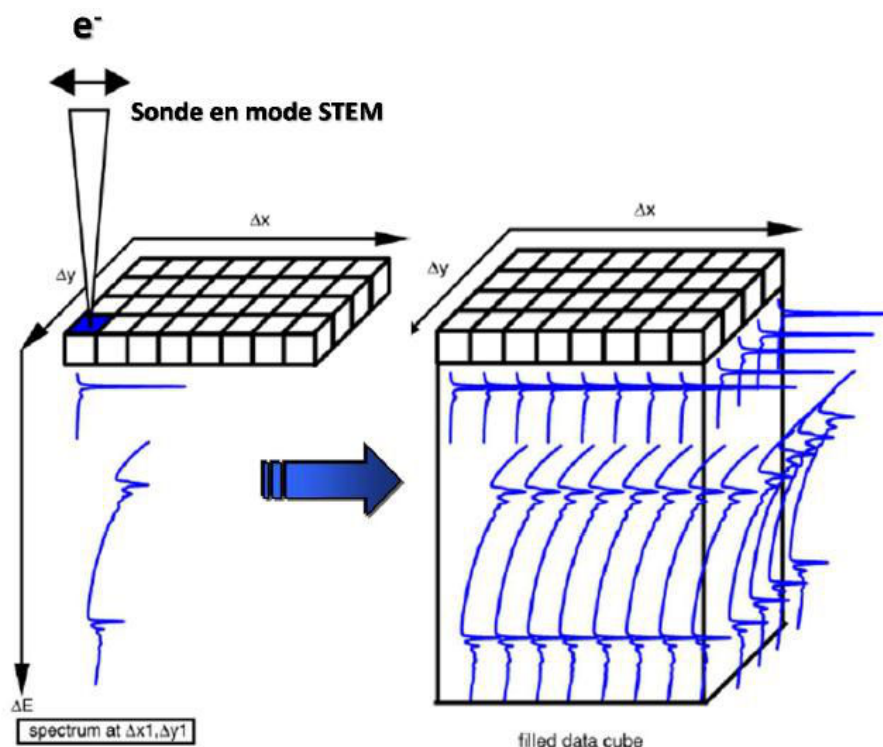


Figure A. 1 : Schéma d'un "data cube" ($X, Y, \Delta E$) où (X, Y) représentent les coordonnées spatiales et ΔE les pertes d'énergies. Le schéma de gauche illustre la première composante du data cube.

Le spectromètre de perte d'énergie utilisé est de type Gatan Image Filter (GIF) installé sur le microscope FEI-Titan Ultimate (tension d'accélération des électrons de 200 keV). Les cartographies STEM-EELS ont permis de détecter les pics du Fe III. Pour les plasmons, les images filtrées avec une fenêtre de 3 eV de large centrée sur 5 eV ont permis de détecter le pic correspondant au Fe III. Pour les pertes de cœur, les images filtrées avec une fenêtre de 2 eV de large centrée sur 531,5 eV ont permis de détecter le pré-pic correspondant au Fe III.

4. Quantification du taux de lithium par la microsonde nucléaire

La microsonde nucléaire du Laboratoire d'Etude des Eléments Légers du CEA Saclay a été utilisée en collaboration avec le Dr. Suzy Surblé. Cet outil d'analyse non destructif permet la caractérisation élémentaire d'échantillons de nature solide de provenances très diverses, et ce à l'échelle du micromètre. Cette méthode d'analyse est fondée sur les interactions d'un faisceau d'ions avec l'échantillon. Elle permet le dosage de tous les éléments de la classification périodique par différentes techniques. Selon la nature du faisceau (type d'ions accélérés, énergie), plusieurs interactions sont possibles entre le projectile et la cible. Elles peuvent se classer en deux catégories : interactions électroniques et interactions nucléaires. Ainsi, des rayons X, des rayons gamma, ou d'autres particules rétrodiffusées ou issues d'une réaction nucléaire peuvent être collectés. Il en résulte plusieurs techniques d'analyses selon le type de détecteur employé.

Voici les quatre principaux détecteurs qui ont permis l'analyse des échantillons de LiFePO_4 pour déterminer le taux de lithium restant après délithiation chimique :

- Protons Induced X-ray Emission (**PIXE**),
- Rutherford Backscattering Spectroscopy (**RBS**),
- Nuclear Reaction Analysis (**NRA**),
- Protons Induced Gamma Emission (**PIGE**).

La microsonde nucléaire du LEEL est constituée d'un accélérateur Van de Graaff permettant la production d'un faisceau d'ion $^1\text{H}^+$, $^2\text{H}^+$, $^3\text{He}^+$ ou $^4\text{He}^+$ (Figure A. 2). Ces ions sont transportés dans la ligne de faisceau puis focalisés à l'aide d'un doublet de lentilles électromagnétiques dans la chambre d'analyse. Deux lignes de microfaisceau sont installées après un dipôle magnétique à double focalisation, l'une à 90° et l'autre à 45° . La ligne à 90° est utilisée pour l'étude standard des échantillons alors que celle à 45° est dédiée à l'étude d'échantillon radioactif. Les chambres d'analyses sont munies de différents détecteurs permettant de réaliser les techniques d'analyses présentées précédemment (Figure A. 3).

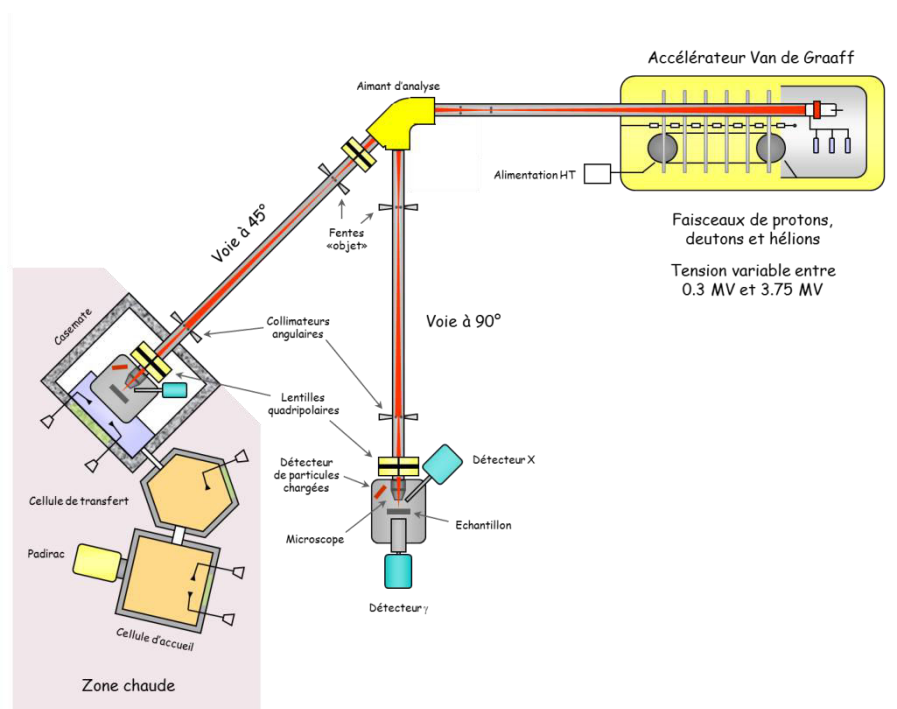


Figure A. 2 : Schéma de la microsonde nucléaire du LEEL (CEA Saclay).

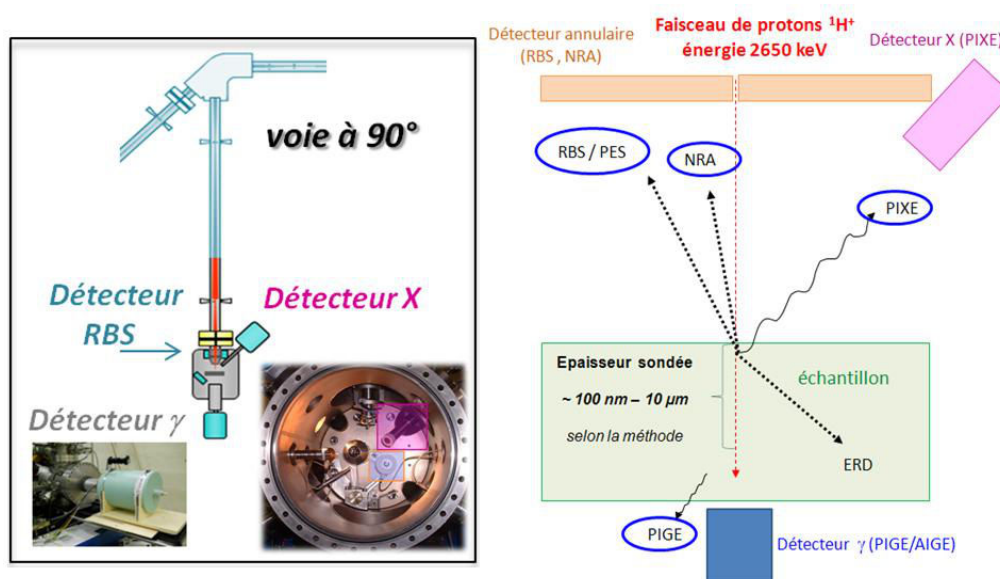


Figure A. 3 : Disposition des détecteurs dans la chambre et représentation des différentes interactions *faisceau d'ions - matière*.

La chambre est équipée de deux détecteurs : le détecteur X et le détecteur de particules (détecteur annulaire). Ce dernier est placé à 170° par rapport à l'échantillon afin de capter les particules rétrodiffusées ou émises vers l'arrière. Le détecteur n'identifie pas la particule par sa nature mais par son énergie. Par ailleurs, lors de l'enregistrement du spectre, les énergies des particules détectées sont

codées sur une échelle de canaux. Il faut donc calibrer la chaîne de mesure à l'aide d'échantillons témoins. Ces témoins standards contiennent en général quelques éléments à quantifier ou des éléments de numéro atomiques voisins afin d'obtenir une précision de calibration acceptable.

Après acquisition des spectres, plusieurs logiciels sont à notre disposition pour les exploiter. Le logiciel Rismin[®] [9] permet de relire les données d'acquisition et de les transformer en fichier de données utilisables par d'autres utilitaires. Rismin[®] possède de nombreuses possibilités d'exploitation notamment des cartographies. SimNRA[®] [10] permet quant à lui d'effectuer la quantification des différents éléments. Pour cela, il est nécessaire de connaître la géométrie de notre installation (détecteur annulaire à 170°), les sections efficaces et les quantités approximatives de chaque élément.

Un faisceau incident de protons à une énergie de 2600 keV avec un balayage de 100 µm par 100 µm et une intensité de 400 à 500 pA a été employé. Les poudres à l'étude (avant et après délithiation chimique) ont été au préalable comprimées à la presse uniaxiale dans une matrice de diamètre 12 mm. Une charge de 2T a été appliquée, équivalent à une pression de 174 MPa. Cette mise en forme est indispensable pour respecter deux critères : que l'échantillon soit massif et que la surface bombardée soit plane. Les pastilles ont été ensuite placées dans la chambre d'analyse dans laquelle un vide de 6.10⁻⁵ mbar a été établi.

La calibration de l'énergie du faisceau, du détecteur annulaire et du détecteur gamma a été effectuée à l'aide de différents échantillons témoins (quartz et alumine pour calibrer l'énergie du faisceau, le NIST-610, le NIST-620 et le Li₂B₄O₇ pour détecter la proportion réelle du lithium au sein de nos échantillons). Ensuite, la surface des échantillons a été bombardée localement par le faisceau de protons incident qui interagit avec les ions lithium présents selon la réaction nucléaire décrite par l'équation (8).



Dans notre cas, nous avons utilisé majoritairement deux types de détecteurs : le RBS et le PIGE. La technique PIGE (Proton Induced Gamma Emission) a permis de déterminer le taux de lithium présent, en captant les rayons gamma suite à désexcitation du noyau issue d'une réaction nucléaire et en intégrant ce signal à 478 keV (concentration de lithium déterminée en comparant avec une concentration de référence issus des échantillons témoins). La technique RBS est basée sur la diffusion élastique entre les particules incidents et le noyau. Les pertes d'énergies liées aux ions rétrodiffusés donnent une information sur la stoechiométrie en éléments lourds, tel que le fer, le phosphate et l'oxygène dans nos échantillons.

Pour recalculer la teneur exacte des éléments, il est nécessaire de déterminer, à partir des spectres PIGE (pour l'élément lithium notamment), le pouvoir d'arrêt de ceux-ci correspondant au parcours du faisceau d'ion à travers l'échantillon sondé. Grâce aux échantillons témoins utilisés et connaissant les sections efficaces, la concentration des éléments est recalculée à partir de l'équation (9) :

$$\frac{[X]}{[X_{ref}]} = \frac{S}{S_{ref}} \times \frac{A(X)}{A(X)_{ref}} \quad (9)$$

où X représente la concentration, S le pouvoir et A l'aire normalisée du pic d'énergie observable sur le spectre des rayons gamma issu du détecteur PIGE (Figure A. 4).

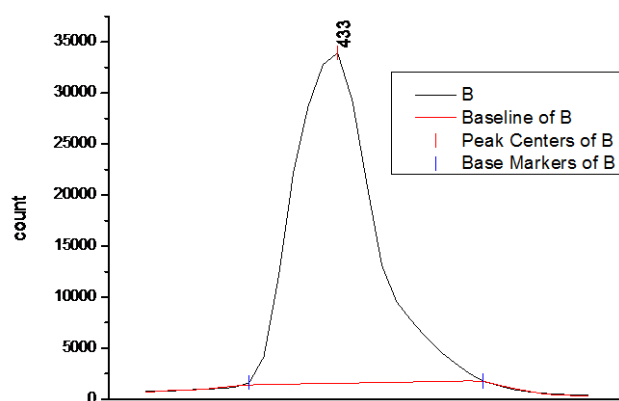


Figure A. 4 : Mesure de l'aire normalisée du pic d'énergie du spectre PIGE issu des rayons gamma à 478 keV.

5. Mise en forme d'électrodes composites et montage de cellules électrochimiques

Protocole de mise en forme d'électrodes composites et d'électrode "poudre"

Le matériau actif utilisé n'a pas été préalablement enrobé de carbone graphitisé. Dans le cas des électrodes composites, il a été directement mélangé à du noir de carbone Super C65 (Timcal_ $S_{\text{BET}} = 65 \text{ m}^2/\text{g}$) par broyage manuel (mortier-pilon) en voie liquide (éthanol absolue) pendant 10 min, puis au mixeur (Ultra-Turax) à 3400 tour par minute pendant 2 min. La suspension obtenue a été séchée à l'étuve à 80°C puis en cellule Buchi sous vide à 120°C pendant 12 heures pour évacuer toute trace d'éthanol. Dans certains cas, le matériau actif a été préalablement broyé avec 2% en masse de carbone graphite Super C 65 au broyeur planétaire Pulverisette 7 (Fritsch) à 400 tours par min pendant 20 min en voie liquide (isopropanol). Le bol de broyage utilisé est en acier inoxydable de forme cylindrique et de contenance 12 mL.

Pour préparer les encres liquides, le mélange matière active/carbone a été mis en suspension dans la N-méthyl pyrrolidone (NMP) sous ultrasons pour conserver une bonne homogénéisation du mélange. A cette suspension a été introduite une solution de polyfluorure de vinylidène (PVdF _ Solvay 6020) à 5% en masse dans de la NMP et mélangée sous ultrasons. La concentration massique de l'encre a été contrôlée de telle sorte que l'encre ne soit ni trop liquide _ ce qui peut conduire à des craquelures et à l'éclatement du dépôt lors du séchage _ ni trop visqueuse pour être facilement déposée à la micropipette et couvrir la surface entière du collecteur de courant. La concentration massique doit ainsi être comprise entre 10% et 30%. Différentes proportions de matière active / carbone / liant ont été testées : 70/10/20 et 80/10/10 en pourcentage massique. Cependant il s'est avéré que la formulation adoptée n'a pas eu d'impact réel sur les performances électrochimiques des matériaux étudiés.

La technique de dépôt utilisée n'est pas la technique conventionnelle par enduction, mais le dépôt "par goutte". Quelques gouttes d'encre ont été déposées à l'aide d'une micropipette sur des disques métalliques (aluminium ou acier inoxydable) de 12 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur servant de collecteurs de courant. Ces disques ont préalablement été rayés au papier de verre de granulométrie importante pour augmenter leur rugosité et permettre une meilleure adhérence de l'électrode après séchage. Pour obtenir des grammages de 2 mg/cm² à 5 mg/cm², les volumes déposés sont de l'ordre de 20 à 50 µL.

Les dépôts ont ensuite été séchés lentement à 40°C de manière à évacuer le solvant sans générer de craquelures, puis à 120°C sous vide. Après séchage, les dépôts ont été pressés selon deux protocoles : un pressage à 2 T (équivalent à une pression de 174 MPa) à température ambiante pendant 3 min et un pressage à 250 kg (équivalent à une pression de 22 MPa) à 140°C. Chaque dépôt a été pesé avant

pressage et l'épaisseur a été mesurée avant et après pressage, permettant de déterminer la porosité résiduelle.

Les épaisseurs mesurées avant pressage sont de l'ordre de $80\text{ }\mu\text{m} \pm 20\text{ }\mu\text{m}$, et de l'ordre de $30\text{ }\mu\text{m} \pm 10\text{ }\mu\text{m}$ pour des grammages de 5 mg/cm^2 et 2 mg/cm^2 respectivement. On observe cependant une disparité moins importante sur les masses de matière déposées. La disparité sur l'épaisseur des dépôts peut provenir en partie de la morphologie et de la densité du matériau actif et également de la façon dont l'encre se répartie sur le collecteur. Une certaine rugosité et inhomogénéité des dépôts peut entraîner des erreurs sur la mesure d'épaisseur. On a observé que, quel que soit le matériau formulé et le grammage (entre 2 et 5 mg/cm^2), la porosité des électrodes avant pressage se situe autour de $75\% \pm 5\%$ pour le ratio matière active / carbone / liant = 70/10/20 et autour de $80\% \pm 5\%$ pour le ratio matière active / carbone / liant = 80/10/10.

Le pressage a pour but de diminuer la porosité et augmenter l'adhérence et la tenue mécanique. Cette technique permet également d'homogénéiser la surface et d'en diminuer la rugosité. Cependant, les conditions de pressage doivent être adaptées. Le pressage à 140°C avec une charge de 250 kg s'est avéré plus adapté par rapport au pressage à température ambiante avec une charge de 2T. En effet, les porosités obtenues après un pressage à 2T sont comprise entre 10% et 50%. Pour certaines électrodes, la porosité est trop faible pour permettre une bonne imprégnation de l'électrolyte liquide et il existe une trop grande dispersion des porosités entre les différents dépôts. Les porosités obtenues par le pressage à 140°C avec une charge de 250 kg sont de l'ordre de $50\% \pm 10\%$. Ces valeurs sont plus reproductibles et restent acceptables pour le cyclage électrochimique. Cette méthode de pressage est plus adéquate car le pressage à une température légèrement inférieure à la température de fusion du PVdF (175°C) permet une relaxation du polymère et des contraintes engendrées lors du pressage.

Une autre technique a été adoptée pour la mise en forme d'électrode "poudre". Cette technique consiste à introduire directement le mélange matière active / carbone sous forme de poudre sans liant polymère dans des cellules de type SwagelokTM. Comme pour la mise en forme d'électrodes composites, la matière active est broyée au mortier pilon en voie liquide pendant 10 min avec un excès de carbone plus important (20% massique). Le carbone employé est cette fois-ci du carbone Ketjenblack (Akzo Nobel EC-300J) de surface spécifique plus importante ($S_{\text{BET}} = 800\text{ m}^2/\text{g}$) que le carbone Super C65 ($S_{\text{BET}} = 65\text{ m}^2/\text{g}$). L'avantage de cette méthode est la simplicité de sa mise en œuvre. L'inconvénient est qu'il est difficile de contrôler l'épaisseur, la porosité (certainement beaucoup plus importante qu'au sein des "électrodes composites déposées") et l'homogénéité du dépôt de poudre à l'intérieur des cellules électrochimiques. De plus, aucun calandrage n'a été effectué. La seule pression réellement exercée sur le système est celle du ressort au sein des cellules électrochimiques.

Méthode d'assemblage de cellules électrochimiques et tests galvanostatiques

Bien que la mise en forme des électrodes composites déposées "par goutte" et des électrodes "poudres" soit réalisée à l'air, le montage des batteries s'effectue en boîte à gant.

Les cellules utilisées sont de types Swagelok™ (Figure A. 5) en acier inoxydable de diamètre intérieur 12 mm.

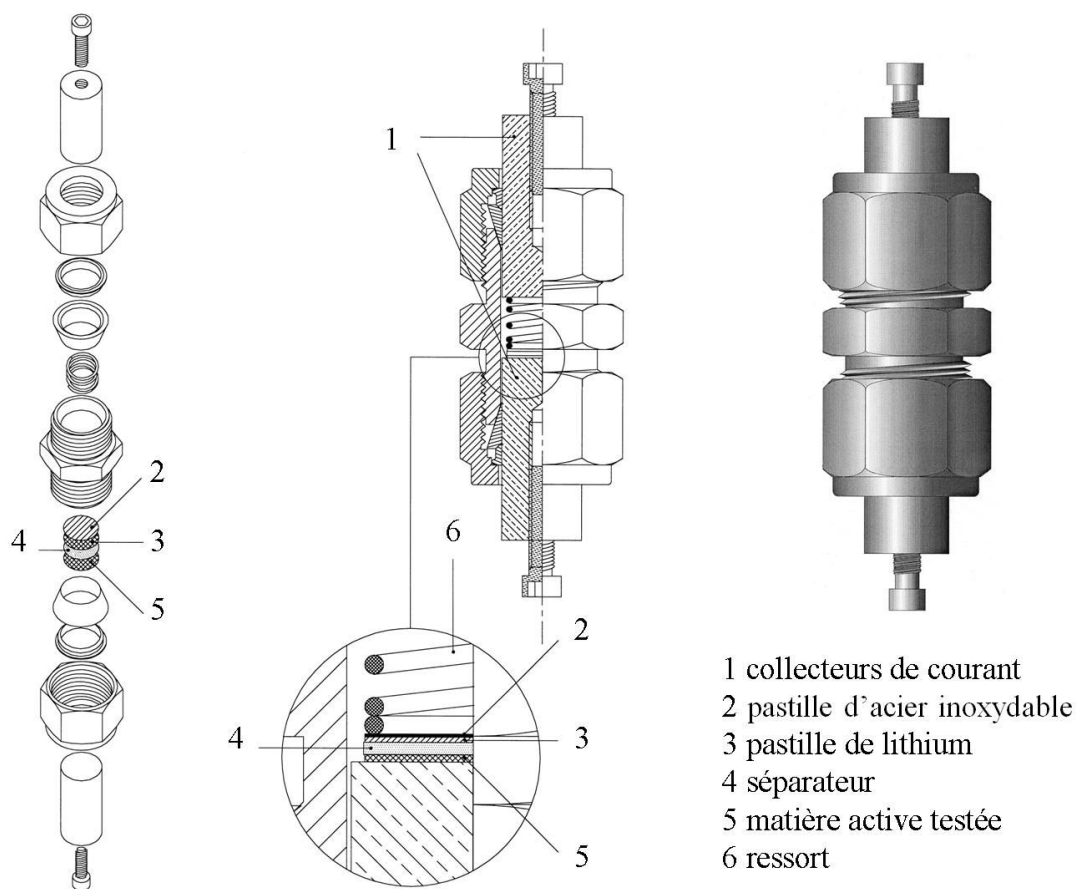


Figure A. 5 : Schéma d'une cellule de type Swagelok™ (Union double).

Les cellules de type union double Swagelok™ sont constituées d'un corps principal dans lequel peut s'insérer, de manière symétrique, deux pistons servant de collecteurs de courant. L'étanchéité de la cellule est assurée par deux bagues avant et deux bagues arrière en PTFE maintenues au corps principal à l'aide de deux écrous. Un film isolant de polyimide (Kapton_Good Fellow) est introduit à l'intérieur du corps de la cellule union Swagelok™ pour prévenir des courts-circuits. Dans la partie inférieure du corps de la cellule est disposée la pastille métallique supportant l'électrode positive. Un premier séparateur non-tissé en polypropylène (Vilédon®) est déposé sur l'électrode positive puis est imbibé d'électrolyte (mélange de solvants : Carbonate d'éthylène et Carbonate de diméthyle en

proportion volumique 1 : 1 + un sel de lithium LiClO_4 (1M) pour les demi-cellules lithium / + sel de sodium NaClO_4 (1M) pour les demi-cellules sodium). Un deuxième séparateur microporeux de polypropylène (Celgard® 2600) est ajouté pour empêcher les courts circuits entre l'électrode positive et l'électrode négative. L'électrode négative, constituée d'un disque de 10 mm de diamètre de lithium ou de sodium métallique, est disposée sur le séparateur suivie d'une deuxième pastille métallique. Enfin, un ressort est ajouté pour assurer la pression exercée sur les électrodes.

Dans le cas des électrodes "poudres", le séparateur est constitué de microfibrilles de verre (Whatman) de 450 μm (à vérifier) d'épaisseur. Ce séparateur a été utilisé pour empêcher la dispersion de la poudre au sein de la cellule une fois l'électrolyte ajouté.

Une fois les cellules fermées hermétiquement, elles sont testées à l'aide d'un potentiostat de type "VMP" (Biologic SAS). Les tests électrochimiques ont été réalisés à courant constant sur plusieurs cycles à différents régimes de charge entre 2 et 4 V vs. Li^+/Li et entre 1,7 et 3,7 V vs. Na^+/Na .

La cellule utilisée pour les analyses DRX in situ effectuées au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides en collaboration avec le Dr. C. Delacourt, est la cellule mise au point par J-B. Leriche (Figure A. 6). Le collecteur de courant de l'électrode positive est constitué d'une plaque de béryllium, sur laquelle est directement déposée le matériau d'électrode. L'électrode testée a préalablement été mise en forme selon la méthode "poudre".

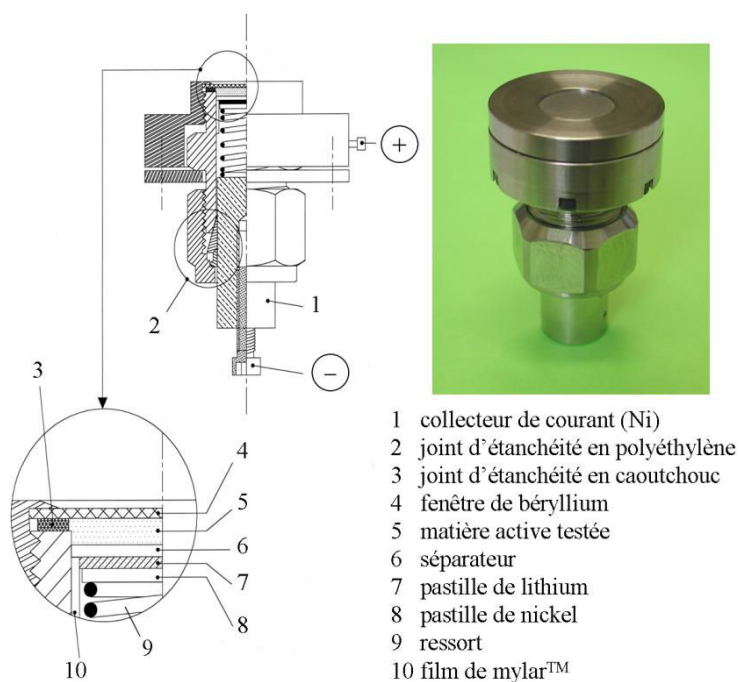


Figure A. 6 : Schéma d'une cellule de type Swagelok™ (Union double).

6. Références bibliographiques

- [1] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, **1990** Toulouse, France p. 127.
- [2] Le Bail, A. Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating, full pattern profile fitting, Proceedings of the International Conference, May 26-29, **1992** NIST Special Publication 846.
- [3] Caglioti, C.; Paoletti A.; Ricci, E. P. Nuclear Instruments and Methods **1958**, 3, 223.
- [4] Rietveld, H. M. Acta Crystallographica, **1967**, 22, 151.
- [5] Hill, R. J. J. Applied Crystallography, **1992**, 25, 589.
- [6] Williamson, G. K.; Hall, W. H. Acta Metallica **1953**, 1, 22.
- [7] Scherrer, P. Gött. Nachr. **1918**, 2, 98.
- [8] Thompson, P., Cox, D. E., Hastings, J. B. J. Appl. Crystallogr. **1987**, 20, 79.
- [9] Daudin, L.; Khodja, H.; Gallien, J.-P. Nuclear Instruments and Methods in Physics B, **2003**, 210, 153.
- [9] Mayer, M. "SIMNRA User 's Guide," Garching, Germany, **1997**

Résumé

Dans le cadre du développement des technologies Na-ion, le composé NaFePO_4 , équivalent chimique du matériau très attractif LiFePO_4 , représente une alternative intéressante aux problèmes de ressourcement du lithium. Toutefois, les composés LiFePO_4 et NaFePO_4 de structure olivine présentent des divergences de comportement structural et électrochimique lors de l'insertion cationique. Ce travail présente une analyse des mécanismes de (dés)insertion des ions Li^+ et Na^+ au sein de la phase FePO_4 par voie chimique et électrochimique. Les échantillons de LiFePO_4 ont été synthétisés par deux méthodes différentes (hydrothermale et précipitation), puis délithiés chimiquement via différents procédés. Dans un premier temps, les analyses structurales (DRX) associées aux analyses nucléaires ont permis d'effectuer un suivi de la cinétique de réaction. Nous avons montré que la présence de joints de grains, issus du traitement thermique effectué, limite fortement la vitesse de délithiation. L'analyse de l'évolution des domaines de cohérences a permis de proposer un mécanisme de délithiation original de type "Cœur-Coquille" avec un cœur de LiFePO_4 , confirmé par HRTEM et STEM-EELS. Dans un deuxième temps, afin de comparer les mécanismes de délithiation chimique et électrochimique, l'insertion et la cyclabilité des ions Li^+ et Na^+ ont été caractérisées en demi-cellules lithium et sodium. Bien que la signature électrochimique des matériaux LiFePO_4 et NaFePO_4 soit différente, les performances en termes de capacité restituée ou de tenue en puissance s'avèrent similaires. Enfin, l'insertion électrochimique des ions Li^+ et Na^+ au sein d'une poudre comportant des défauts structuraux a été caractérisée par DRX Operando durant un cycle de charge / décharge effectué à régime lent. Ces analyses ont révélées que la co-insertion cationique s'effectue via une solution solide de type $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ ($0 < x+y < 1$).

Abstract

As part of the development of Na-ion technology, NaFePO_4 compound, chemical equivalent of the attractive LiFePO_4 material, would be a promising option facing possible lithium shortage. However, olivine-type LiFePO_4 and NaFePO_4 display different structural and electrochemical behaviors during cationic insertion. This thesis presents an analysis of the (de)insertion mechanisms of Li^+ and Na^+ ions within olivine-type FePO_4 by chemical and electrochemical means. Samples of LiFePO_4 were synthesized by two different methods (hydrothermal and precipitation), then chemically delithiated by different processes. In a first step, structural analysis (XRD) associated with nuclear analyses enabled following the reaction kinetics. We have pointed out that the presence of grain boundaries, resulting from the heat treatment, strongly limits the delithiation kinetics. The analysis of the evolution of the coherency domains enabled us to propose an original "Shrinking Core" type delithiation mechanism with a core of LiFePO_4 , observed by HRTEM and STEM-EELS. In a second step, in order to compare chemical and electrochemical mechanisms, insertion and cyclability of Li^+ and Na^+ were characterized in lithium and sodium half-cells. Although the electrochemical signature of LiFePO_4 and NaFePO_4 materials is different, the performances in terms of restored capacity or power capability are similar. Finally, electrochemical insertion of Li^+ and Na^+ in a powder comprising structural defects was characterized by operando XRD, during a charge / discharge cycle performed at low rate. These analyses revealed that the cationic co-insertion takes place via a solid solution $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{FePO}_4$ ($0 < x+y < 1$).